

Untersuchungen zu chromatographischen Trennungen der Lanthanidennitrate mit aktiven Lösungsmitteln in Iso-Octan.

Dissertation
Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität-Bochum

Vorgelegt von
Dipl. Chem.
Masoud Rafizadeh
aus Teheran
Iran

Bochum 1976

Untersuchungen zu chromatographischen Trennungen der Lanthanidennitrate mit aktiven Lösungsmitteln in Iso-Octan.

Dissertation
Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität-Bochum



Vorgelegt von
Dipl. Chem.

Masoud Rafizadeh

aus Teheran
Iran

Bochum 1976



Dissertation eingereicht : 17.3.1976

Tag der mündlichen Prüfung : 4.5.1976

Referent : Prof. Dr. H. Specker

1. Korreferent : Prof. Dr. H. Sabrowsky

2. Korreferent : Prof. Dr. W. Kirmse

Prüfungsvorsitzender : Prof. Dr. G. Bergman

تقدیم
به پدر و مادر عزیزم

Meinen Eltern
in Dankbarkeit
zugeeignet.

از استاد عالی قدرم جناب آقای پرفور وکتر برهن اشیکر
استاد کمری دانشده شیمی آنالیز در دانشگاه بوخوم در آلمان
غری برای ممکن کردن ترم این دکتری و محنتی فکری و
بخصوص برداشت و برپور و انسانی ایشان محال
استنان و تشکر را دارم.

مهندس مسعود رفیع زاده



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit ist am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum unter
Leitung von Herrn Professor Dr.
H. S p e c k e r in der Zeit von
August 1973 bis Februar 1976 durch-
geführt worden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr. Hermann S p e c k e r,
möchte ich an dieser Stelle für die
Anregung des Themas, für die fördernde
Anleitung und wohlwollende Unter-
stützung bei der Anfertigung dieser
Arbeit und insbesondere für seine
stete menschliche Hilfsbereitschaft
meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Problemstellung.....	4
2.	Theoretischer Teil.....	5
2.1.	Begriffsbestimmung.....	5
2.1.1.	R-Werte.....	7
2.1.1.1.	Rf-Wert.....	7
2.1.1.2.	Rf-Definition.....	8
2.1.1.3.	Rm-Wert.....	16
2.1.1.4.	Rc-Wert.....	16
2.1.1.5.	Rx-Wert	16
2.1.2.	Durchlauf-Chromatographie.....	18
2.1.3.	Trennungsfaktor in der Chromatographie.....	18
2.1.4.	Haftungsmöglichkeiten der Probesubstanz an dem Träger- material.....	19
2.2.	Ermittlung der Ligandenanzahl m des Komplexes $\left[\text{Ln}(\text{Paraldehyd})_m \right]^{3+}$	20
2.2.1.	Definition der Extraktion	20
2.2.2.	Extraktionsvorgang.....	22
2.2.3.	Bestimmung der Ligandenanzahl der extraktiven Verbindungen.....	23

2.2.4.	Die logarithmische Methode	24
3.	Experimenteller Teil.....	27
3.1.	Lösungsmittel und Reagentien	27
3.2.	Arbeitsmethode	29
3.3.	Chromatographiekammer	32
3.4.	Herstellung des salpetersäure- haltigen Tri-Butyl-Phosphats.....	33
3.5.	Laufmittel	35
3.6.	Verteilungschromatographische Untersuchung der Seltenen Erd- Nitrats im System TBP/Iso-Octan.....	38
3.6.1.	Papierchromatographie	40
3.6.2.	Dünnschicht-Chromatographie	41
4.	Diskussion und Ergebnisse	47
4.1.	Der Einfluß des Laufmittels auf den chromatographischen Transport von Seltenen Erd-Nitraten	47
4.2.	Das chromatographische Verhalten von Seltenen Erd-Nitraten im Lauf- mittelsystem TBP*/Iso-Octan	58

III

4.3.	Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Komplexbildner auf die Rf-Werte.....	64
4.4.	Dünnschichtchromatographische Trennung einiger Mischungen der Seltenen Erd-Nitrate.....	79
4.4.1.	Trennung von Seltenen Erd-Nitraten im Laufmittelsystem TBP*/Iso-Octan....	79
4.4.2.	Trennung von Me/Lu, Me/Yb und Me/Er Me = La, Ce, Sm, Gd	84
4.4.3.	Trennung von Eisen, Thorium sowie Eisen und Uran von Lanthan	85
4.4.4.	Trennung von Lanthan und Cer von allen anderen Lanthaniden	86
4.4.5.	Trennung von Lanthan von allen anderen Lanthaniden	87
4.4.6.	Trennung von Lanthan, Cer und Eisen	88
5.	Säulen-Chromatographie.....	90
6.	Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate.....	92
6.1.	Darstellung von Lanthaniden-Dibutyl- Phosphaten	93
6.2.	Reaktionsmechanismus	94

IV

6.3.	Identifizierung der Salze.....	97
6.4.	Chemisches Verhalten der Lanthaniden-Dialkyl-Phosphate.....	103
6.5.	Physikalisches Verhalten.....	105
6.6.	Chromatographisches Verhalten der Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate.....	109
7.	Experimenteller Teil der Extraktion..	110
7.1.	Bestimmung der organischen Solvensligandenzahl von Ytterbiumnitrat bei der Extraktion mit Paraldehyd/Iso-Octan-Lösung.....	110
7.2.	Extraktionsbedingungen.....	111
7.3.	Durchführung der Verteilungsversuche.	111
7.4.	Ergebnisse der Extraktion.....	112
7.5.	Qualitatives Verhalten der Seltenen Erd-Nitrate.....	114
8.	Zusammenfassung.....	115
9.	Literaturverzeichnis.....	120

1. Einleitung

Teil der anorganischen analytischen Chemie ist die Suche nach Verfahren und Möglichkeiten, Analysen, Trennungen und Nachweise kleinster Substanzmengen ohne größeren zeitlichen und technischen Aufwand durchzuführen. Diese Erfahrungen sind wesentlich für das Wissen um die Bedeutung und die Aktivität von Spurenelementen in technischen, physikalischen und chemischen Prozessen.

Um eine Spurenanalyse erfolgreich durchführen zu können, ist in den meisten Fällen entweder eine Anreicherung dieser Spuren oder die Entfernung störender Bestandteile aus der Analysensubstanz notwendig.

Der Einsatz klassischer Methoden in der Analytik, wie Destillation, Fällung, Sublimation und die Elektrolyse, liefert bei sehr kleinen Elementkonzentrationen keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Aus diesem Grunde entwickelte man zur Anreicherung kleiner Gehalte empfindlichere Trennmethode, wie Extraktion (1,2), Ionenaustausch (3,4) und Chromatographie (5,6).

Die Entwicklung der Methode der Lösungsmittelextraktion (7) nahm einen stürmischen Verlauf, der maßgebend durch die systematischen Untersuchungen zur Trennung von Elementen der Seltenen Erden durch W. Fischer

und Mitarbeiter (8.9) beeinflusst wurde.

Durch Fortführung dieser systematischen Untersuchungen gelangen H.A.C. McKay, E. Asmus (10) und H. Specker neben der Entwicklung von Trennverfahren (11,13) auch die Aufklärung von Koordinationskomplexen des Metalls in der Extraktphase (14-17).

Parallel hierzu verlief die Entwicklung von chromatographischen Trennverfahren, die empfindlichere Nachweise ermöglichen. Nachdem es M. Tswett (18) 1903 gelungen war, Pflanzenfarbstoffe über eine Calciumcarbonat-Säule zu trennen, wurde das Verfahren der Adsorptionschromatographie 1931 von R. Kuhn und M. Lederer sowie R. Kuhn, A. Winterstein und M. Lederer für die präparative Trennung von Polyfarbstoffen eingesetzt (19).

Durch den Einsatz von wasserbeladenem Kieselgel als Trägermaterial wiesen A.J.P. Martin und R.L.M. Synge (20) 1941 den Weg zur Verteilungschromatographie, dem Analogon zum extraktiven Trennverfahren.

R. Consden, A. Gordon und A.J.P. Martin (21) ersetzten Kieselgel durch Papier und entwickelten die Papierchromatographie. E. Stahl (22) führte dann nach einigen vorausgegangenen Arbeiten die Dünnschicht-Chromatographie als wirkungsvolles Verfahren der analytischen und präparativen Chromatographie ein.

Allen chromatographischen Methoden ist ausgezeichnete

Trennschärfe, hohe Empfindlichkeit sowie geringer Bedarf an Zeit und Untersuchungssubstanz gemeinsam. Ein Beispiel hierfür ist die Diagnostik von Vergiftungen und Überprüfung von Verdachtsmomenten auf chronische und mißbräuchliche Anwendung von Drogen und Arzneimitteln (23). Bei der Chromatographie kommt der Natur des organischen Lösungsmittels sowie dem Wassergehalt (24) des Trägermaterials und des Laufmittels besondere Bedeutung zu, da hierdurch sowohl auf den jeweils erzielbaren Transport als auch auf die erfolgten Trennungen ein entscheidender Einfluß ausgeübt wird.

Von den ersten Untersuchungen über Papier-Chromatographie der Seltenen Erden berichteten 1953 M. Lederer und Mitarbeiter (25-28).

Seitdem sind nur vereinzelt Publikationen auf dem Gebiet der Papier- (29-33) und Dünnschicht-Chromatographie (34-35) der Lanthaniden erschienen.

Die Reproduzierbarkeit der beschriebenen Methoden scheitert immer wieder an der starken Schweifbildung der Lanthaniden auf dem Trägermaterial.

Dies ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet ausblieben.

1.1. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll das Verhalten der Nitrate der Seltenen Erden papier- und dünn-schicht-chromatographisch untersucht und die dazugehörigen Rf-Werte ermittelt werden. Als Komplexbildner wird in den meisten Fällen n-Tri-Butyl-Phosphat (TBP) in das System eingesetzt.

Ferner soll geprüft werden, ob die verteilungs-chromatographisch erhaltenen Rf-Werte mit den von E. Hohmann und H. Specker (36) in dem System Seltene-Erd-Nitrat-Lösung/TBP in Iso-Octan extraktiv ermittelten Verteilungskonstanten vergleichbar sind.

Dieser Vergleich soll zeigen, in wie weit die von A.J.P. Martin und R.L.M. Synge bzw. die von F. Cramer und K. Randerath beschriebenen Beziehungen zwischen Verteilungskoeffizienten und Rf-Wert erfüllt sind.

2. Theoretischer Teil

2.1. Begriffsbestimmung

Die bei chromatographischen Vorgängen auftretenden Kräfte sind hauptsächlich Verteilungs- und Adsorptionskräfte.

Bei der Verteilungschromatographie verteilt sich die Probesubstanz zwischen zwei flüssigen Phasen: einer sogenannten stationären und einer mobilen Phase.

Die mobile Phase, das Laufmittel, ist naturgemäß flüssig, während die stationäre Phase aus einem meistens mit Wasser beladenem Trägermaterial besteht.

Bei der Adsorptionschromatographie entfällt die stationäre Phase, so daß die Substanz praktisch auf dem Trägermaterial adsorbiert wird. Diese Chromatographieschicht, d.h. das Trägermaterial, hat sowohl bei der Verteilungs- als auch bei der Adsorptionschromatographie einen so erheblichen Einfluß auf den Prozeßverlauf, daß man diesen nicht außer Acht lassen sollte. Eine Papier- bzw. Dünnschichtchromatographie verläuft grundsätzlich so, daß einige Mikroliter der Probelösung ca. 2 cm vom Ende des Papierstreifens bzw. der Dünnschicht-Chromatographie-Platte aufgebracht, getrocknet und anschließend so in eine Chromatographiekammer gebracht werden, daß das Laufmittel den Startpunkt zunächst nicht bedeckt. Je nach Laufrichtung der mobilen Phase unterscheidet man zwischen aufstei-

gender, absteigender und Zirkular-Chromatographie (17,22,37,38)•

Die Wahl des Laufmittels hängt von den Eigenschaften des zu untersuchenden Systems, nämlich dessen Löslichkeit, basischen, sauren bzw. neutralen Charakter sowie dem hydrophoben bzw. hydrophilen Verhalten der Probe ab.

Wie bei anderen physikalischen oder chemischen Methoden sind es auch bei der Chromatographie dimensionierte oder dimensionslose Kennzahlen, welche zur Identifizierung oder Beschreibung der zu untersuchenden Systeme herangezogen werden.

Die wichtigste und am häufigsten angewandte Kennzahl neben den R_m -, R_c - und R_{st} -Werten ist der R_f -Wert, welcher hier anschließend behandelt werden soll.

2.1.1. R-Werte

2.1.1.1. Rf-Wert

Die quantitative Beschreibung der Ergebnisse in der Papier- und Dünnschichtchromatographie ist immer ein Problem gewesen. Durch die Einführung des Rf-Wertes ist es jedoch möglich, die relative Lage des Fleckes auf dem Chromatogramm zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen.

Über die Aussagekraft dieser Kennzahl herrschen bis heute jedoch stark auseinandergehende Meinungen.

So räumt E. Stahl (39) dem Rf-Wert eine untergeordnete Funktion ein und bezeichnet ihn als Richtwert.

M. Lederer (40) vergleicht den Rf-Wert mit einem ungenau bestimmten Schmelzpunkt, befürwortet dennoch dessen Anwendung zur Charakterisierung von Chromatogrammen.

Den skeptischen Gruppen stehen andere Analytiker wie P. Decker und Mitarbeiter (41) gegenüber, die den modifizierten Rf-Wert zur Konstitutionsaufklärung vorschlagen.

2.1.1.2. Rf-Definition

Die übliche Methode zur Bestimmung des experimentellen Rf-Wertes besteht in der Messung der Strecken auf dem Chromatogramm. Das Verhältnis der Laufstrecke des Substanzfleckes zu der des Laufmittels wird Rf-Wert genannt.

$$Rf_E = \frac{\text{Laufstrecke : Startpunkt - Substanzfleck}}{\text{Laufstrecke : Startpunkt - Front}}$$

So erhält man ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit jeder Verbindung in einem bestimmten Laufmittel. Derartige experimentell ermittelte Rf-Werte beschreiben numerisch die Lage des Substanzfleckes im Chromatogramm. Sie machen jedoch keine Aussage über die Art des Transportes und die Versuchsbedingungen.

Neben diesem experimentellen Rf-Wert kann ein theoretischer Rf-Wert, Rf_{th} , entwickelt werden, der nicht mit dem experimentellen Rf-Wert übereinstimmen braucht. Für die Berechnung von Rf_{th} -Werten sind im wesentlichen folgende zwei Chromatographiesysteme zu unterscheiden:

- a) Verteilungschromatographie bestehend aus drei Phasen:
 - 1) Schichtmaterial
 - 2) Stationäre Phase

3) Mobile Phase.

b) Adsorptionschromatographie bestehend aus zwei Phasen:

1) Hochaktives Schichtmaterial

2) Mobile Phase.

Für die Verteilungschromatographie entwickelten A.J.P. Martin und R.L.M. Synge (20) aus der Theorie der fraktionierten Destillation folgende Beziehungen:

$$Rf_{th} = \frac{m_m}{m_m + m_s} \quad (1)$$

$$Rf_{th} = \frac{c_m \cdot v_m}{c_m \cdot v_m + c_s \cdot v_s} \quad (2)$$

Dabei bedeuten m_m bzw. m_s die Masse, c_m bzw. c_s die Konzentration der untersuchten Substanz in der mobilen bzw. stationären Phase und v_m bzw. v_s das Volumen der mobilen und der stationären Phase.

Nach Division der Gleichung (2) durch c_m und v_m folgt:

$$Rf_{th} = \frac{v_m}{v_m + \frac{c_s}{c_m} v_s} \quad (3)$$

$$Rf_{th} = \frac{1}{1 + \frac{c_s}{c_m} \cdot \frac{v_s}{v_m}} \quad (4)$$

Der Quotient c_s/c_m ist die Verteilungskonstante K , die sich aus dem Nernstschen Verteilungssatz ergibt (42).

Damit wird aus der Gleichung (3) und (4):

$$Rf_{th} = \frac{1}{1 + K \frac{(v_s)}{(v_m)}} \quad (5)$$

und weiterhin mit der Verteilungszahl k ,

$$k = K \frac{v_s}{v_m} \quad (6)$$

dem Quotienten der Probemenge in der stationären Phase und der mobilen Phase, die Gleichung:

$$k = \frac{1 - Rf_{th}}{Rf_{th}} \quad (7)$$

$$Rf_{th} = \frac{1}{1 + k} \quad (8)$$

In der analytischen Praxis bezeichnet man in der Regel den Kehrwert der Verteilungszahl k als Verteilungskoeffizienten D (43). Somit ergibt sich die Möglichkeit, theoretische Rf -Werte mit Verteilungskoeffizienten in Beziehung zu bringen:

$$\frac{1}{k} = D = \frac{Rf_{th}}{1 - Rf_{th}} \quad (9)$$

$$Rf_{th} = \frac{D}{1 + D} \quad (10)$$

Zu denselben Gleichungen führt eine zuerst von E. Cramer und R. Müller (44) angestellte kinetische Betrachtung.

Demgegenüber geben R.J. Black et al, (45), F. Cramer (37) und K. Randerath (46) folgende Beziehung an:

$$D = \frac{1}{Rf_{th}} - 1 \quad (11)$$

$$Rf_{th} = \frac{1}{1 + D} \quad (12)$$

Für die Adsorptionschromatographie - Flüssig-Fest-Chromatographie - entwickelte man (47) einen der Gleichung (5) analogen Ausdruck:

$$Rf_{th} = \frac{1}{1 + K_{ads} (A_{ads}/v_m)} \quad (5a)$$

Darin bedeuten K_{ads} die Adsorptionskonstante analog einer Verteilungskonstante und A_{ads} die Oberfläche pro Masseneinheit des Adsorbens (48).

Die experimentellen Rf -Werte unterscheiden sich nun erheblich von den theoretischen Rf -Werten der Gleichungen (10) und (12).

Diese Diskrepanz liegt sicherlich darin begründet, daß ein Extraktionssystem nicht ohne weiteres auf

ein Chromatographiesystem übertragbar ist. Denn sowohl bei der Papier- als auch bei der Dünnschichtchromatographie werden neben Verteilungskräften auch Adsorptionskräfte wirksam.

Der zuletzt genannte Faktor bleibt in den Gleichungen (10) und (12) jedoch unberücksichtigt.

Um - entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit - eine Nachprüfung der beschriebenen Beziehungen zwischen Verteilungskoeffizient D_{ver} und Rf-Wert vollziehen zu können, wird ein Chromatographiekoeffizient D_{Ch} eingeführt, der die unterschiedlichen Anteile von D_{ver} und D_{ads} bei einem chromatographischen Prozeß beinhaltet.

So verändern sich die Gleichungen (10) und (12) zu:

$$Rf_E = \frac{D_{\text{Ch}}}{1 + D_{\text{Ch}}} \quad (13)$$

bzw.

$$Rf_E = \frac{1}{1 + D_{\text{Ch}}} \quad (14)$$

Für D_{Ch} gilt, wenn die auf dem Trägermaterial aufgetragene Verbindung im Versuchsverlauf vollständig dissoziiert vorliegt:

$$D_{\text{Ch}} = \frac{[\text{Me} \text{ } S_o \text{ } nA]}{[\text{Me}^{+n}] [A^{-}]^n} \quad (15)$$

Darin bedeuten Me^{+n} Metallionenkonzentration, S_o die Konzentration der aktiven organischen Phase und A^- die Anionenkonzentration.

In einer mit Laufmitteldampf gesättigten Chromatographiekammer ist der Rf-Wert abhängig von der Temperatur T, dem Druck P, dem Laufmittel Lm, dem Schichtmaterial Sm, dessen Schichtdicke Sd, der Laufstrecke Ls, der Metallionenkonzentration Me^{+n} , sowie den Verteilungs- und Adsorptionskoeffizienten, d.h. D_{ver} und D_{ads} .

$$Rf = f(T, P, Lm, Sd, Sm, Ls, Me^{+n}, D_{ver}, D_{ads}) \quad (16)$$

Werden alle Parameter bis auf D_{ver} und D_{ads} konstant gehalten, so können folgende Beziehungen geschrieben werden:

$$Rf_E = f(D_{ver}, D_{ads}) \quad (17)$$

bzw.

$$Rf_E = f(D_{Ch}) \quad (18)$$

Beschreibt man den Zusammenhang zwischen dem theoretischen Rf_{th} -Wert und dem experimentellen Rf_E -Wert wie folgt:

$$Rf_{th} = j \cdot Rf_E \quad (19)$$

so wird bei dem Vergleich zwischen den Gleichungen (17) und (19) ein phänomenologischer Zusammenhang deutlich, d.h. der empirische Koeffizient j entspricht dem Adsorptionskoeffizienten D_{ads} .

$$j \triangleq D_{ads} \quad (20)$$

bzw.

$$j = k_i \cdot D_{ads} \quad (21)$$

Der Faktor k_i enthält alle anderen Faktoren, z.B. unterschiedliche Arbeitsmethoden, Ablesefehler u.s.w., die sonst nicht berücksichtigt werden können.

Damit kann der Rf_E -Wert in zwei Komponenten aufgespalten werden: einen Rf -Wert, der aus der Verteilung zwischen zwei Phasen herrührt und einen anderen, der auf Adsorption zurückgeführt werden kann.

$$Rf_{ver} = f(D_{ver}) \quad (22)$$

$$Rf_{ads} = f(D_{ads}) \quad (23)$$

Der gemessene Rf_E -Wert ist dann eine Kombination der beiden Rf -Werte.

$$Rf_E = Rf = f(Rf_{ver}, Rf_{ads}) \quad (24)$$

Arbeitet man in einem gegebenen Verteilungssystem - bei minimalstem Adsorptionseinfluß -, so ist j als ein Gewichtungsfaktor zu betrachten, der der unterschiedlichen Arbeitsmethode bei dem Übergang von der Extraktion zu der Verteilungschromatographie Rechnung trägt.

In der Literatur existieren über diese Formulierung hinaus sowohl multiplikative als auch additive Faktoren, die die Überführung der gemessenen R_f -Werte in die berechneten R_f -Werte ermöglichen sollen (49-52). Durch Aktivieren bzw. Äquilibrieren des Trägermaterials kann sowohl die Adsorptions- als auch die Verteilungschromatographie entscheidend beeinflußt werden.

2.1.1.3. R_m-Wert

Der von verschiedenen Autoren (53-55) beschriebene R_m-Wert ist eine logarithmische Funktion des R_f-Wertes und wird von E.C. Bate-Smith wie folgt definiert:

$$R_m = \log \frac{1 - R_f}{R_f} \quad (25)$$

2.1.1.4. R_c-Wert

P. Decker (41) definiert die Größe R_c - der auf die Basissubstanz normierte R_m-Wert- und schlägt ihn zur Konstitutionsaufklärung homologer Reihen vor.

2.1.1.5. R_x-Wert

Der R_x-Wert ist der relative R_f-Wert und wird als R_B-Wert oder auch R_{st}-Wert bezeichnet.

Für die Bestimmung dieser Größe wird zusätzlich neben der Probe eine Bezugsverbindung aus einer ähnlichen Stoffklasse aufgetragen und chromatographiert.

Rx ist definiert:

$$Rx = \frac{\text{Entfernung : Probesubstanz - Startpunkt}}{\text{Entfernung : Bezugssubstanz - Startpunkt}} \quad (26)$$

Man erreicht damit meist zuverlässigere Reproduzierbarkeit (56-57).

2.1.2. Durchlauf-Chromatographie

Für Substanzen, die sehr schlecht transportiert werden - d.h. sehr kleine R_f -Werte aufweisen - eignet sich die Durchlauf-Chromatographie.

Bei dieser Technik wird das aufsteigende Fließmittel am Schichtende abgedampft. Im Beispiel vom absteigenden Fließmittel läßt man das überschüssige Laufmittel abtropfen.

Der entsprechende R_f -Wert ist in diesem Falle nur ein Richtwert, gegeben durch:

$$R_f' = \frac{\text{Startpunkt} - \text{Fleck}}{\text{Startpunkt} - \text{Abdampf- bzw. Abtropflinie}}$$

2.1.3. Trennungsfaktor in der Chromatographie

Der Trennungsfaktor α_E bei der Extraktionsmethode wird als Quotient der Verteilungskonstanten

$$\frac{K_A}{K_B} = \alpha_E \quad (27)$$

definiert. In gleicher Weise bezeichnet man bei der Chromatographie den Quotienten zweier R_f -Werte als Trennfaktor β_C :

$$\frac{R_{fA}}{R_{fB}} = \beta_C \quad (28)$$

2.1.4. Haftungsmöglichkeiten der Probesubstanz an dem Trägermaterial

Während des chromatographischen Prozesses können die Moleküle der Probesubstanz unterschiedliche Bindungen mit dem Trägermaterial eingehen und je nach Bindungsart mehr oder weniger durch das Laufmittel transportiert werden.

Grundsätzlich kann man zwei Bindungsarten unterscheiden:

- a) Chemische Bindungen
- b) Physikalische Bindungen.

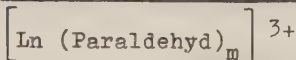
Diese beiden Effekte werden hauptsächlich in der Dünnschichtchromatographie wirksam.

In Tab. 1 sind die Ursachen dieser unterschiedlichen Bindungen wiedergegeben:

Bindungen chemischer Art	Bindungen physikalischer Art
1) Chemische Reaktion zwischen Sorbens und Adsorbens	1) Molekulare Anziehungskräfte (z.B. van-der-Waals Kräfte)
2) Laufmittelbrücken	2) Adsorptionskräfte
3) Verankerung (z.B. sterische Bedingungen)	3) Elektrostatische Kräfte

Tabelle 1

2.2. Ermittlung der Ligandenanzahl m des Komplexes



Im Laufe der chromatographischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß der bei den Vergleichschromatogrammen eingesetzte Paraldehyd mit den Seltenen-Erdenitrat-Komplexen der Zusammensetzung $\left[\text{Ln(Paraldehyd)}_m \right]^{3+}$ bildet.

Um die Ligandenanzahl m zu ermitteln, ist die extractive Methode eingesetzt worden.

Vorangestellt sei eine kurze Beschreibung einiger Definitionen und der angewandten Methode.

2.2.1. Definition der Extraktion

Verteilt sich eine Verbindung zwischen zwei miteinander nicht mischbaren flüssigen Phasen, so gilt bei genügend großer Verdünnung der substanzhaltigen Phase der Nernstsche Verteilungssatz (42):

$$\frac{c_o}{c_n} = K \quad (29)$$

c_o und c_n sind die Konzentrationen der Substanz in der oberen bzw. unteren Phase.

Die so definierte Gleichgewichtskonstante K ist nur für die jeweilige Verteilung einer bestimmten Molekülart gültig.

Enthält das Extraktionssystem mehrere Molekülarten, so sind jeweils voneinander unabhängige Verteilungsgleichgewichte wirksam. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung der Konstante K in einem derartigen System selten möglich.

Daher ist es von analytischem Nutzen, statt der Konstante K eine Größe D einzuführen, die vom Bindungszustand der einzelnen Teilchenarten unabhängig ist und nur die Gesamtstoffkonzentration der beiden Phasen erfaßt.

Der praktische "Verteilungskoeffizient" D ist definiert:

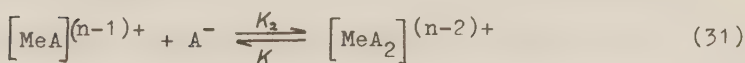
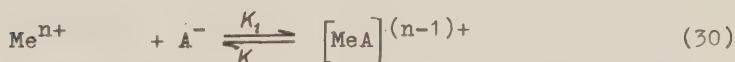
$$D = \frac{\sum c_{org.}}{\sum c_w} \quad (29a)$$

$c_{org.}$ und c_w sind die jeweiligen Konzentrationen in der organischen und wäßrigen Phase.

Im folgenden wird als Verteilungskoeffizient stets der praktische Verteilungskoeffizient D benutzt.

2.2.2. Extraktionsvorgang

Bei der Extraktion wird vorausgesetzt, daß beide Phasen nicht mischbar sind und das Metallsalz in der wäßrigen Phase vollständig dissoziiert vorliegt. In der wäßrigen Phase liegen infolge stufenweiser Anlagerung von Anionen A^{n-} an die Schwermetallkationen Me^{n+} folgende Gleichgewichte vor:



Für die Gesamtgleichung und die zugehörige Gleichgewichtskonstante gilt:



bzw.

$$K_n = \frac{[MeA_n]}{[Me^{n+}] [A^{-}]^n} \quad (34)$$

Der organische Komplexbildner, der koordinationsfähigen Sauerstoff enthält, wird im allgemeinen mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt eingesetzt.

Damit sich das Verteilungsgleichgewicht schneller einstellt, muß die organische Phase mit den zu extrahierenden Metallionen in unmittelbare Wechselwirkung gebracht werden.

Für die Reaktion des Anlagerungskomplexes (MeA_n) mit dem organischen Solvens Y zum Komplex $(Me \cdot mY)A_n$ läßt sich folgendes Gleichgewicht formulieren (15,11, 58-60):



Unberücksichtigt bleiben jedoch die koordinativ gebundenen Wassermoleküle, die ganz oder teilweise gegen Komplexbildner ausgetauscht werden. (s.S.52)

2.2.3. Bestimmung der Ligandenanzahl der extrahierten Verbindungen

Eine ganze Reihe von Extraktionsverfahren ist bekannt, mit deren Hilfe man die Ligandenanzahl ermitteln kann.

So entwickelten P. Job (61) und J. Ostromisslensky (62) die Methode der kontinuierlichen Variation, H. Bent und C. French (63) die logarithmische Methode und E. Asmus (10) die Geradenmethode.

Da für einen schwachen Komplex, der in dem hier untersuchten Fall vorliegt, die logarithmische Methode Anwendung findet, soll diese daher kurz beschrieben werden.

2.2.4. Die logarithmische Methode

Zur Ermittlung des Lösungsgleichgewichtes von Eisen-(III)-Thiocyanat setzten H. Bent und C. French (63) die logarithmische Methode ein.

E.H. Huffman und L.J. Beaufait (64) sowie F. Umland (65) benutzten dieses Verfahren für die Untersuchungen in Zweiphasensystemen.

Auf dem gleichen Wege ermittelte H.A.C. McKay (66) bei der Extraktion der Lanthaniden- und Actiniden-nitrate die Solvensligandenzahl der Trialkylphosphatkomplexe.

Dieser Methode liegt folgende Überlegung zugrunde:
Für die Reaktionsgleichung



folgt die heterogene Verteilungskonstante K_D

$$K_D = \frac{[\text{MeA}_n \cdot m\text{Y}]}{[\text{Me}^{n+}] [\text{A}^{-}]^n [\text{Y}]^m} \quad (37)$$

Für den Verteilungskoeffizienten D gilt:

$$D = \frac{[\text{Me A}_n \text{ m Y}]}{[\text{Me}^{n+}]} \quad (38)$$

Setzt man die Gleichung (38) in (37) ein

$$K_D = \frac{D}{[\text{A}^-]^n [\text{Y}]^m} \quad (39)$$

und logarithmiert, so erhält man durch Auflösen nach $\log D$ die Form

$$\log D = \log K_D + n \log \text{A}^- + m \log \text{Y} \quad (40)$$

Bei idealen Konzentrationsbedingungen kann man nun die Gleichgewichtskonzentration durch die Ausgangskonzentration ersetzen.

$$\log D = \log K_D + n \log C_{\text{A}^-} + m \log C_{\text{Y}} \quad (41)$$

Zur Bestimmung der Solvensligandenanzahl m hält man nun die Konzentration aller übrigen Komponenten konstant und variiert in geringem Maße die Konzentration der aktiven organischen Komplexbildner.

Faßt man die konstanten Glieder zusammen, so erhält man:

$$\log D = A + m \log Y, \quad (42)$$

wobei $A = \log K_D + n \log C_{A^-}$ ist. (43)

Trägt man den Logarithmus des Verteilungskoeffizienten gegen den Logarithmus der Solvenskonzentration der organischen Phase auf, so erhält man aus der Steigung der resultierenden Gerade die Ligandenanzahl m .

Der Ordinatenabschnitt A entspricht der heterogenen Bildungskonstante K_D .

Die Bestimmung der Anionenligandenanzahl erfolgt analog, wenn man bei konstanter Konzentration des Solvens die Anionenkonzentration c_{A^-} in der wäßrigen Phase variiert.

3. Experimenteller Teil

3.1. Lösungsmittel und Reagentien

a) Verdünnungsmittel:

Für die Verdünnung der jeweiligen Komplexbildner sind analysenreine (p.a. E. Merck) Lösungsmittel eingesetzt worden.

b) Tri-Butyl-Phosphat (TBP):

Das Tri-Butyl-Phosphat ist nach Peppard (67) wie folgt gereinigt worden:
Nach mehrfachem Ausschütteln mit 2-M Natriumcarbonat ist die Lösung so lange mit destilliertem Wasser gewaschen worden, bis diese gegen Universalindikatorpapier neutral reagierte. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die TBP-Phase über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum destilliert.

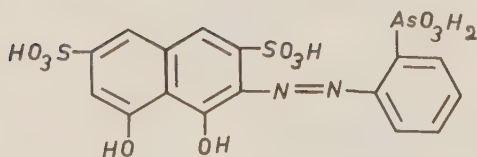
c) Metallverbindungen:

Außer Europiumoxid, Gadoliniumoxid, Ytterbiumoxid und Lutetiumoxid wurden von allen anderen Metallen die Nitrate (p.a. E. Merck) verwendet.

Die Oxide der genannten Metalle (Puris, Fluka) sind jeweils dreimal mit Salpetersäure bis zum Trocknen eingedampft und anschließend mit 0,1-N HNO_3 aufgenommen worden.

d) Neothorin (p.a., Fluka):

Das Trinatriumsalz der 3-(o-Arsenophenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure wird wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber kleinen Konzentrationen der hier beschriebenen dreiwertigen Metalle sowohl bei den chromatographischen Entwicklungen als auch für die Konzentrationsbestimmungen bei der Extraktion eingesetzt.



3.2. Arbeitsmethode

a) Testlösung

Als Testlösung ist jeweils eine 0,05-molare Seltene-Erd-Nitrat-Lösung in 0,1-N Salpetersäure verwendet worden.

b) Verfahren

Die Substanzlösungen werden punktförmig aufgetragen und eindimensional chromatographiert.

c) Sorptionsmittel

- 1) SiO_2 -Polygram-Platten
- 2) Papier, Schleicher und Schüll, Nr.2043
- 3) DC-Aluminiumfolie, Woelm Kieselgel
F 254/366
- 4) DC-Aluminiumfolie, Riedel Kieselgel
SiF, mit und ohne Fluoreszenzindikator
- 5) DC-Fertigplatte Cellulose

d) Schichtdicke

ca. 0,1 - 0,25 mm

e) Imprägnieren

Die zu chromatographierende Platte sowie die Bögen werden vor der Substanzauftragung mit 5-N Salpetersäure nach durchlaufchromatographischer Methode chromatographiert.

Nachdem die Front die gewünschte Höhe von 35 cm erreicht hat, werden die Platten bzw. Bögen aus der Kammer genommen und 48 Stunden an der Luft oder 2 Stunden bei 100°C getrocknet.

Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt.

f) Laufzeit

Je nach Beschichtung und Laufmitteldichte werden die Proben zwischen einer und zehn Stunden chromatographiert.

g) Trocknung

Da Tri-Butyl-Phosphat bei Zimmertemperatur einen sehr kleinen Dampfdruck hat, werden die Platten bei Vorproben mit Heißluft 20 min. (ca. 250°C), bei den Versuchen mindestens 6 Stunden bei 150°C getrocknet (Papierbogen ca. 16 Stunden bei 100°C).

h) Entwicklung und Nachweis

Die gut getrockneten Platten und Bögen werden mit einer $2,3 \cdot 10^{-3}$ -molaren wässrigen Neothorin-Lösung besprüht, wobei die Seltenen Erden durch Neothorin blau gefärbt werden.

Bei Lanthan, Cer, Erbium und Ytterbium werden die Farben manchmal erst nach einigen Stunden sichtbar.

Bei Cellulose-Platten und Papierbögen ist eine nochmalige Trocknung nach der Entwicklung nötig.

Zur Identifizierung von Cer ist bei der Lanthan-Cer-Trennung eine 1%-ige Lösung von Thenoyl-Trifluor-Aceton in Aceton verwendet worden.

Folgende Farbreaktionen, die für Cer-Salze in bezug auf die übrigen Lanthanide spezifisch sind, werden beobachtet:

In der Kälte - limonengelb

Nach Erwärmen - gelb-braun.

i) Aufgetragene Menge

Es werden jeweils 2 μ l der angegebenen Testlösungen aufgetragen.

j) Versuchstemperatur

Alle Versuche sind bei Zimmertemperatur - 20-23°C - durchgeführt worden.

3.3. Chromatographiekammer

Bei den Platten der Größenordnung 20 x 20 cm sind Trogkammern, für Platten der Größenordnung 20 x 40 cm Zylinderkammern eingesetzt worden.

Da die Kammern nicht mit Filterpapier ausgekleidet waren, wurden sie erst eine Stunde nach Einfüllen des Laufmittels verwendet.

3.4. Herstellung des salpetersäurehaltigen Tri-Butyl-Phosphat

Da durch Zusatz wäßriger Säure zu den organischen Komponenten kein einphasiges Laufmittel zu erhalten ist, wird das Tri-Butyl-Phosphat mit Salpetersäure ausgeschüttelt. Der Säuregehalt der TBP-Lösung wird durch Titration mit alkoholischem Natriumhydroxid bestimmt.

Die Einstellung des gewünschten Säuregehaltes in der TBP-Lösung ist jedoch durch Ausschütteln der Komponenten (TBP/konz. HNO_3) nicht möglich.

Bei Verdünnung der stark angesäuerten TBP-Lösung, sowohl mit wasserfreien als auch mit wassergesättigten TBP-Lösungen auf die gewünschte Molarität, werden bei der Chromatographie Schwanzbildungen beobachtet. Um eine brauchbare säurehaltige TBP-Lösung zu erhalten, wird wie folgt verfahren:

Zunächst werden die Komponenten Tri-Butyl-Phosphat und konz. Salpetersäure im Verhältnis 2 : 1 in einem Schütteltrichter 3 min. ausgeschüttelt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt.

Die angesäuerte organische Phase wird abgetrennt und anschließend 3 min. zentrifugiert, um die emulgierten Wassermoleküle zu entfernen. Der Säuregehalt wird wie oben beschrieben bestimmt.

Das Ausschütteln erfolgt nun mit einer zweiten Mischung desselben Verhältnisses von TBP/konz. HNO_3 , wobei jedoch nur einmal und nur 2 min lang ausgeschüttelt wird.

Um zu einer Tri-Butyl-Phosphat-Lösung mit bestimmtem Säuregehalt zu gelangen, werden die so gewonnenen Lösungen, die unterschiedlichen Säuregehalt aufweisen (ca. 5- und 1-molar), in entsprechenden Verhältnissen kombiniert.

Alle im folgenden mit einem Stern * gekennzeichneten TBP-Anteile im Laufmittel wurden auf diese Weise erhalten und sind, wenn nicht anders vermerkt, 3-molar.

3.5. Laufmittel

Die eingesetzten Laufmittel sind meist Mehrkomponenten-Mischungen.

Die Komponenten werden volumetrisch zusammengesetzt und gut vermischt.

Bei Zugabe der säurehaltigen Komponente zu den inerten organischen Lösungsmitteln wird Wasser frei, das häufig eine Trübung des Laufmittels verursacht.

Trübe Laufmittel dürfen nicht verwendet werden, da das ausgeschiedene Wasser zu unübersichtlichem Ablauf führt.

Die Trübung läßt sich durch Filtration über Filterschnitzel beseitigen.

Die angegebenen Säure-Molaritäten beziehen sich ausschließlich auf frisch hergestellte Laufmittel (Tab. 2).

Über die Konzentration des Laufmittels bzw. unterschiedliche Mischungsverhältnisse auf der Platte ist keine Aussage möglich, da die Zusammensetzung durch unkontrollierbare Reaktionen bzw. Entmischungen variieren kann.

Im-Nr.	CH ₂ OH	TBP	TAP	DBP	HNO ₃	Normal.	HCl	Normal.	sonst. Zusätze
1	42,5	5,0	--	--	2,5	5	--	--	2 Mol LiNO ₃
2	42,5	5,0	--	--	2,5	15,1	--	--	
3	40,0	5,0	--	--	5	15,1	--	--	
4	25,0	5,0	--	--	--	--	20,0	12,1	
5	42,5	5,0	--	--	--	--	--	--	
6	35,0	5,0	--	--	--	--	10,0	12,1	
7	40,0	5,0	--	--	--	--	5,0	12,1	
8	40,0	5,0	--	--	--	--	5,0	4	
9	42,5	--	5,0	--	2,5	5	--	--	
10	42,5	--	5,0	--	2,5	15,1	--	--	
11	24,0	6,5	--	--	--	--	19,5	12,1	15 ml Aceton
12	12,0	3*	--	--	--	--	--	--	30 ml Chloroform
13	42,5	5,0	--	--	2,5	0,1	--	--	

Tab. 2: Die Mischungen sind volumetrisch zusammengesetzt, wobei V_{Gesamt} = 100 ml.

* bedeutet: 3-molar an Salpetersäure

Im-Nr.	CH ₂ OH	TBP	TAP	DBP	HNO ₃	Norm.	HCl	Normal.	sonst. Zusätze
14	--	6,5*	--	--	--	--	--	--	43,5 ml Chloroform
15	--	6,5*	--	--	--	--	--	--	43,5 ml Iso-Octan
16	--	6,5*	--	--	--	--	--	--	43,5 ml Methylenchlorid
17	43,5	6,5*	--	--	--	--	--	--	
18	42,5	5	--	--	2,5	1	--	--	
19	42,5	5	--	--	2,5	2	--	--	
20	--	6,5*	--	--	--	--	--	--	43,5 ml Toluol
21	42,5	5	--	--	2,5	4,6	--	--	
22	42,5	5	--	--	2,5	6,3	--	--	
23	42,5	5	--	--	2,5	10,8	--	--	
24	--	5*	--	--	--	--	--	--	45 ml Iso-Octan
25	--	--	--	5*	--	--	--	--	45 ml Iso-Octan
26	--	--	--	5*	--	--	--	--	45 ml Methylenchlorid

Tab. 2 Fortsetzung

3.6. Verteilungschromatographische Untersuchung der Seltenen Erdnitrate in dem System TBP/Iso-Octan

Mittels einer Reihe von Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß durch Einsatz säurehaltigen Laufmittels der punktförmige Transport der aufgetragenen Proben erreicht wird.

Es mußte jedoch ein dem Extraktionssystem entsprechendes Verteilungssystem entwickelt werden.

In Vorversuchen, in denen geklärt werden sollte, wie weit sich die nach (36) angewandten Bedingungen auf die Verteilungschromatographie übertragen lassen, wurden zunächst einige Schichtmaterialien und Papierbögen getestet.

Da bei dem Extraktionsvorgang die wäßrige Lösung der Seltenen Erden zusätzlich Salpetersäure und Lithiumnitrat als Aussalz enthielten, erschien es sinnvoll, die Dünnschichtplatten und das Papier entsprechend zu präparieren.

Dazu wurden Platten und Papier mit einer Lösung von 4-M Lithiumnitrat und 0,1-N Salpetersäure behandelt. Dieses Verfahren war zu zeitraubend und führte wegen langer Einwirkungszeit zum teilweisen Ablösen der Schichten. Auch traten beim Trocknen Blasenbildung und Inhomogenitäten auf.

Imprägnierte Platten und Papier lieferten jedoch

keine brauchbaren Ergebnisse. Die aufgetragenen Proben liefen unter starker Schweifbildung bis fast zur Laufmittelfront mit.

Der Versuch, die Schweifbildung durch verdünntere Laufmittel und Auftragen geringerer Mengen zu vermeiden, führte dazu, daß die Flecken weitgehend am Start hängen blieben.

Zuletzt konnte festgestellt werden, daß insbesondere der Eisengehalt des Schichtmaterials den Transport verhinderte.

Eine nach E. Merck (18,68) beschriebene Methode - Vorentwickeln der Platten mit Methanol/konz. Salzsäure (9 : 1) - brachte keinen Erfolg, da die anhaftenden Chloridionen zusätzlich ins System kamen.

Als sehr geeignet erwies sich die unter 3.2.e)

beschriebene Vorentwicklung. Dabei werden die Fremdionen aus der Platte in Salpetersäure aufgelöst und mit der Zeit quantitativ an die Front getrieben.

Die auf diese Weise imprägnierten Platten und Papierbögen enthalten nach dem Trocknen genügend Wasser als stationäre Phase.

3.6.1. Papierchromatographie

Bei der Papierchromatographie sind sowohl die absteigende als auch die aufsteigende Methode angewandt worden (Papier 450/140 bzw. 450/300 mm)

Auf den imprägnierten Papierbögen sind die Salzlösungen (jeweils 2 μ l) aufgetragen und mit Laufmittel Nr.24 (Tab.2) ($\text{TBP} : \text{HNO}_3 : \text{Iso-Octan}$) chromatographiert worden.

Nach der Entwicklung wird beobachtet, daß die Rf-Werte einen analogen Verlauf wie die Verteilungskoeffizienten aufweisen.

Die nicht imprägnierten Bögen zeigen einen Transport, jedoch unter starker Schweifbildung.

Die nicht imprägnierten jedoch äquilibrierten Bögen (16 Stunden in der mit Wasserdampf gesättigten Kammer) bringen kein besseres Ergebnis.

Tabelle 3 zeigt die Rf-Werte aller drei Versuche.

Me^{3+}	HNO_3 -imprägniert	äquilibriert	nicht imprägniert, nicht äquilibriert
La	0,204	0,235	0,208
Ce	0,242	0,254	0,224
Nd	0,302	0,287	0,264
Gd	0,698	0,845	0,474
Er	0,218	0,630	0,320
Yb	0,242	0,595	0,306

Tabelle 3

3.6.2. Dünnschicht-Chromatographie

Bei dieser Versuchsreihe werden SiO_2 -Polygram-Platten (20 x 40 cm) eingesetzt.

Die Platten werden wie unter 3.2.e) beschrieben imprägniert und zwei Stunden bei 100°C getrocknet.

Platten, die 48 Stunden an der Luft getrocknet werden, ergeben keine abweichenden Ergebnisse.

Die Substanzen werden nach Festlegung des Startpunktes in Abständen von ca. 2 cm aufgetragen und an der Luft getrocknet. Je nach Plattenfeuchtigkeit ist bis zu 10 Stunden chromatographiert worden.

Je größer der Wassergehalt der Platten, desto langsamer ist der Aufstieg des organischen Laufmittels.

Als Laufmittelzusammensetzung sind folgende in Tab. 4 angegebene Mischungen eingesetzt worden.

Tab. 4

Nr.	TBP*	Iso-Octan
1	5	95
2	10	90
3	20	80
4	40	60
5	60	40

Bei Einsatz der Laufmittel Nr. 1 und 2 erhält man von Lanthan zu Europium zunehmende und von Europium zu Lutetium abnehmende Rf-Werte; hierbei liegt jedoch der Rf-Wert für Gadolinium außerhalb des Kurvenverlaufes (vgl. Abb. 1, a und b).

Wird mit dem Laufmittel Nr. 3 chromatographiert, so reiht sich der Rf-Wert des Gadoliniums in den Kurvenverlauf ein (vgl. Abb. 1c), der gleichzeitig das Maximum darstellt. Hierbei sind die Rf-Werte im Vergleich zu den Laufmitteln Nr. 1 und 2 größer.

Bei der Chromatographie mit den Laufmitteln Nr. 4 und 5 erhält man noch größere Rf-Werte als mit den vorgenannten Laufmitteln. Dabei erreichen außer Lanthan und Cer alle anderen Elemente annähernd den Wert 1 (vgl. Abb. 1, d und e).

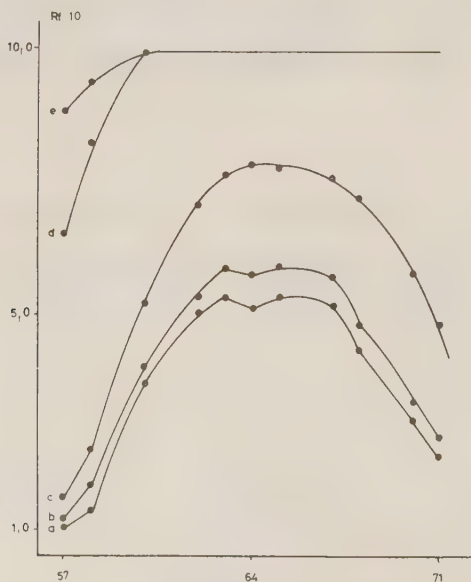


Abb. 1

In Tabelle 5 sind die entsprechenden Rf-Werte enthalten.

Tab. 5

Rf-Werte					
Me ³⁺	Lm 1	Lm 2	Lm 3	Lm 4	Lm 5
La	0,10	0,122	0,159	0,650	0,881
Ce	0,135	0,184	0,249	0,820	0,939
Nd	0,370	0,40	0,518	0,99	0,99
Sm	0,500	0,53	0,702	0,99	0,99
Eu	0,530	0,584	0,759	0,99	0,99
Gd	0,51	0,571	0,779	0,99	0,99
Tb	0,530	0,580	0,771	0,99	0,99
Ho	0,515	0,572	0,755	0,99	0,99
Er	0,431	0,481	0,718	0,99	0,99
Yb	0,300	0,335	0,575	0,99	0,99
Lu	0,232	0,273	0,481	0,99	0,99

Bei Herabsetzen des TBP-Anteils im Laufmittel zeigt sich, daß bei den Laufmitteln, die mehr als 2,5% TBP enthalten, der Transport der aufgetragenen Proben stattfindet.

Um die Säureabhängigkeit der Rf-Werte in dem System TBP/Iso-Octan/ HNO_3 zu untersuchen, wurden folgende TBP-Lösungen angesetzt:

- a) 1,0 mol HNO_3 -haltiges TBP
- b) 2,0 mol " " "
- c) 3,0 mol " " "
- d) 4,0 mol " " "

Diese Lösungen wurden im Verhältnis 1 : 9 mit Iso-Octan vermischt und als Laufmittel eingesetzt. Dabei ist beobachtet worden, daß mit zunehmendem Säuregehalt die Rf-Werte abnehmen (vgl. Tab. 6).

Tab. 6

Me^{3+}	0,1-N	0,2-N	0,3-N	0,4-N
La	0,653	0,372	0,146	0,0
Ce	0,653	0,38	0,184	0,0
Nd	0,653	0,404	0,242	0,10
Sm	0,653	0,440	0,357	0,19
Eu	0,660	0,464	0,419	0,22
Gd	0,674	0,472	0,423	0,21
Tb	0,670	0,488	0,45	0,216
Ho	0,670	0,468	0,442	0,21
Er	0,660	0,456	0,404	0,18
Yb	0,651	0,40	0,288	0,116
Lu	0,651	0,388	0,246	0,08

Laufmittel, die anstelle von Iso-Octan Benzol, Toluol, Xylol oder Cyclohexan enthielten, zeigten das gleiche Verhalten.

Ein Trennvorteil gegenüber Iso-Octan ist bei keiner der oben genannten Lösungen festgestellt worden.

Die erzielten Rf-Werte waren bei gleichen Laufmittelverhältnissen wie bei TBP*/Iso-Octan - 1 : 9 - im allgemeinen kleiner.

In Tabelle 7 sind die Rf-Werte für TBP*/Cyclohexan-Lösung als Laufmittel angegeben.

Tab. 7

Me ³⁺	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd
Rf	0,12	0,146	0,23	0,293	0,32	0,31

Me ³⁺	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
Rf	0,32	0,306	0,273	0,203	0,156

Laufmittel, die anstelle des TBP*-Anteils angesäuertes Di-Butyl-Phosphat enthalten, geben mit Iso-Octan als Verdünner den gleichen Kurvenverlauf wie bei TBP/Iso-Octan.

Ersetzt man Iso-Octan durch Methylenchlorid, so steigen die Werte von Lanthan zu Lutetium stetig an.

Die Entwicklung, d.h. das Sichtbarmachen der Flecken wie unter 3.2.h) beschrieben, ist nicht möglich.

Erhitzt man die Platte danach noch eine Stunde bei 250°C , so werden weiße Flecken auf der mit Neothorin besprühten Platte sichtbar.

Bei dieser Temperatur wellt sich jedoch die Plastikfolie, so daß die Ermittlung der Rf-Werte nicht möglich wird.

Das angesäuerte Di-Butyl-Phosphat ist analog, wie unter 3.4 beschrieben, hergestellt worden.

4. Diskussion und Ergebnisse

4.1. Der Einfluß des Laufmittels auf den chromatographischen Transport von Seltenen Erd-Nitraten

Die neutralen Lanthanidennitrate sind aus der wäßrigen Phase durch Tri-Butyl-Phosphat in Form von Tri-Solvaten der Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ TBP}$ extrahiert worden. Die Bildung der Trisolvatkomplexe wird bei Verwendung verdünnter Lösungen durch Zusatz von Salzen wie Lithium-, Aluminium- oder Calcium-Nitraten erreicht(36,69).

Die extraktive Trennung der Mischungen wird erst dann möglich, wenn genügend Trennstufen verwendet werden (70).

Die organische Phase bildet mit der Salpetersäure den Komplex $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$, wenn die wäßrige Phase bis zu 7-N Salpetersäure enthält. Wird die Säurekonzentration in der wäßrigen Phase größer als 7-N, so enthält die organische Phase mehr Salpetersäure als die oben angegebene stöchiometrische Menge (1 : 1) (71,72). Bei dem Extraktionsvorgang konkurrieren nun die Lanthanidennitrate und die Salpetersäure um den Solventen TBP.

Aus diesem Grunde hängt die Trennung der Lanthaniden zwischen der wäßrigen und organischen Phase von der relativen Konzentration der Lanthanidensalze und der

Salpetersäure in der wäßrigen Lösung ab.

Versuche mit Säurekonzentrationen unter 4-N ergeben Werte, die bei der graphischen Darstellung der Verteilungs- gegen die Ordnungszahl ein Maximum in der Mitte der Lanthaniden-Serie zeigen (Abb. 2).

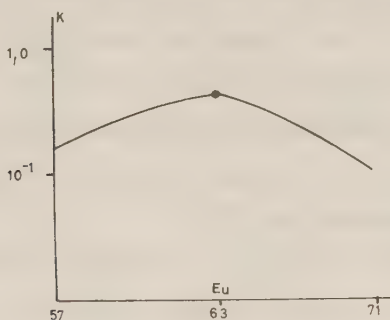


Abb.2: Extraktion der SE-Nitrate aus einer
1,96-molaren HNO_3 -Lösung mit
TBP : CCl_4 (73,74)

Steigt die Säurekonzentration über 15-18-N, so erhält man eine lineare Beziehung zwischen Verteilungskoeffizient und Ordnungszahl (Abb. 3).

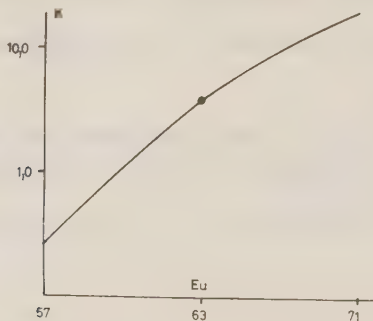


Abb. 3

Abb. 3 zeigt die Extraktion der Seltenen-Erd-Nitrate aus einer 15,5-molaren HNO_3 -Lösung mit Tri-Butyl-Phosphat in Tetrachlorkohlenstoff (73,74).

Um eine Trennung der Seltenen Erd-Nitrate bei Vorliegen kleiner Konzentrationen chromatographisch zu ermöglichen, wird deren Verhalten mit schwachen Komplexbildnern wie Tri-Butyl-Phosphat, Tri-Äthyl-Phosphat und Di-Butyl-Phosphat untersucht.

Dabei wird eine Vielzahl von Laufmitteln und Plattenbeschichtungen eingesetzt.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der R_f -Werte liegen überwiegend darin, daß die Salze der Lanthaniden von den Laufmitteln entweder gar nicht oder mit starker Schwanzbildung transportiert werden.

Eine Zusammenstellung der eingesetzten Verdünner der aktiven Komplexbildner enthält die Tab. 8.

Tab. 2 zeigt die Zusammensetzung der eingesetzten Laufmittel.

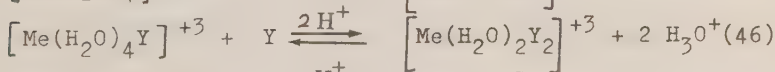
Tab. 8

Org. Lösungsmittel	Komplexbildner
Benzol	n-Tri-Butyl-Phosphat
Xylol	n-Tri-Äthyl-Phosphat
Chloroform	Di-Butyl-Phosphat
Methylenchlorid	Tetrahydrofuran
Formaldehyd	Tri-Phenyl-Phosphat
Iso-Octan	Tri-Phenyl-Phosphinoxid
n-Butanol	Paraldehyd
Äthylalkohol	
Methylalkohol	
Aceton	
Petrol-Äther	

Die in dieser Tabelle angegebenen Eluiermittel sind nicht in der Reihenfolge ihrer eluierenden Wirkung mit gelöstem Komplexbildner zusammengestellt.

Es ist offensichtlich, daß zwei Eigenschaften des Laufmittels das chromatographische Verhalten der Lanthaniden in Gegenwart von Tri-Butyl-Phosphat entscheidend beeinflussen:

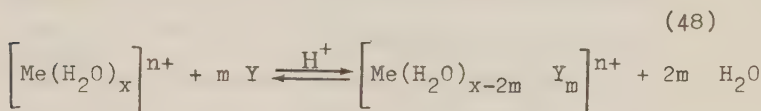
- a) Um den Adsorptionseinfluß bei der Chromatographie zu unterdrücken, muß eine polare, gegenüber TBP inerte organische Komponente als Verdünner zugesetzt werden, die die noch vorhandene Adsorptionskraft der Oberfläche so weit wie möglich vermindert.
- b) Zum anderen muß durch Säurezusatz zum Laufmittel die Hydrolyse unterdrückt werden, da ansonsten nicht auszuschließen ist, daß in neutralem oder zu schwach saurem Medium zwischen Aquo-Liganden und den Komplexbildnern folgende Mischkomplexe gebildet werden:



Me = Seltene Erdmetalle

Y = Tri-Butyl-Phosphat

Für die Bruttogleichung der stufenweisen Anlagerung und Abspaltung von Solvens- und Wassermolekeln (vergleiche theoretischen Teil S.23) gilt dann allgemein:



Die Mischkomplexe verursachen dann die Verschmierung, d.h. die Schwanzbildung.

Bei Ersatz der Säure durch ein Salz, wie z.B. LiNO_3 , welches ebenfalls die Hydrolyse zurückdrängt, kann diese Beobachtung untermauert werden.

Ferner kann experimentell gezeigt werden, daß bei höherer Polarität eines geeigneten Laufmittels die Säurekonzentration vermindert werden kann.

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Aquokomplexe der dreiwertigen Lanthanidenionen kann in der Form der Gleichung (49) ausgedrückt werden:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Gleichung ist:

$$K = \frac{[\text{Me}^{3+}] [\text{H}_3\text{O}^+]^m}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+} [\text{H}^+]^m} \quad (50)$$

Die Konstante K nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Lanthaniden ab, weil - bedingt durch die Lanthanidenkontraktion - das Verhältnis

$$\frac{[\text{Me}^{3+}]}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}}$$

kleiner wird.

Bei zu niedriger Säurestärke kann die Tatsache, daß die Hydrolyse von Lanthan zu Lutetium zunimmt, durch den Trend zur Schwanzbildung bestätigt werden.

So werden die Nitrate der Elemente Lanthan, Cer, Samarium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium und Lutetium auf eine Polygram-Platte (SiO_2) aufgetragen und mit Laufmittel Nr. 8 chromatographiert.

Lm-Nr. 8: TBP : CH_3OH : HCl

Die Elemente Lanthan, Cer, Samarium, Europium und Gadolinium werden vollständig und als punktförmige Flecken transportiert, die Elemente Erbium, Ytterbium und Lutetium jedoch mit starker Schwanzbildung. Mit den Laufmitteln:

Lm-Nr. 1: CH_3OH : TBP : HNO_3

2: " : " : "

4 : " : " : HCl

6: " : " : "

13: " : " : HNO_3

18: " : " : "

19: " : " : "

kann sowohl auf Cellulose als auch auf Polygram gezeigt werden, daß die Komplexbildungstendenz der Lanthaniden mit schwachen Komplexbildnern von Lanthan bis Gadolinium zunimmt, dann aber mit fallender Komplexbildungsstärke abnimmt (Tab. 9 und 10 und Abb. 4 und 5).

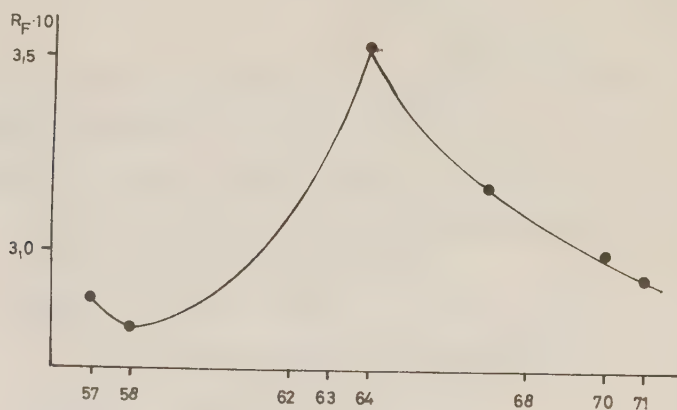


Abb. 4:

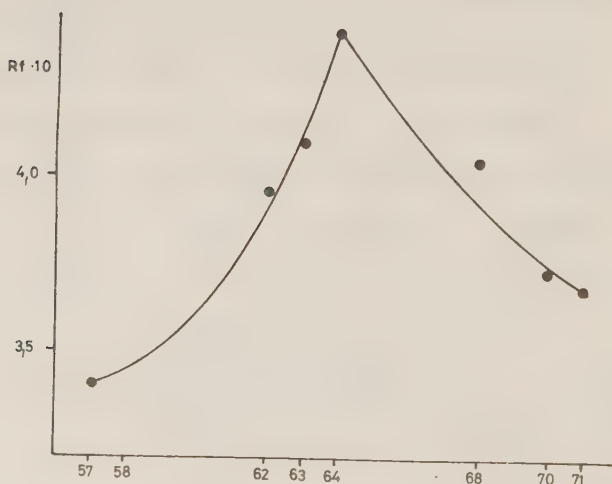


Abb. 5:

Die graphische Darstellung dieser Rf-Werte gegen die Ordnungszahl der Elemente sind im qualitativen Verlauf analog zu der graphischen Darstellung der D-Werte aus der Extraktion der gleichen Elemente mit TBP als Komplexbildner.

Der Unterschied der beiden Methoden liegt darin, daß bei der dünnschichtchromatographischen Methode der Inversionspunkt der Rf-Werte in Abhängigkeit vom Laufmittel und der Beschichtungsart zwischen den Elementen Gadolinium und Europium variiert, wogegen bei der Extraktion das Maximum der D-Werte stets bei Europium liegt.

Tab. 9

Lm-Nr.	Me ³⁺	Rf	D ₁	D ₂	Laufstr.	Methode
4	La	0,287	0,403	2,48	13 cm	aufst.
siehe	Ce	0,280	0,388	2,57		
Tab.2	Sm	0,307	0,443	2,26		
S.36	Eu	0,327	0,486	2,06		
	Gd	0,352	0,543	1,84		
	Er	0,317	0,364	2,15		
	Yb	0,300	0,428	2,33		
	Lu	0,294	0,416	2,40		

Tab. 10

Lm-Nr.	Me ³⁺	Rf	D ₁	D ₂	Laufstr.	Methode
7	La	0,340	0,515	1,94	15 cm	aufst.
siehe	Ce	0,345	0,527	1,87		
Tab.2	Sm	0,395	0,653	1,53		
S.36	Eu	0,410	0,695	1,44		
	Gd	0,442	0,792	1,26		
	Er	0,405	0,680	1,47		
	Yb	0,374	0,597	1,67		
	Lu	0,369	0,584	1,71		

Die in den Tabellen 9 und 10 angegebenen Werte der Verteilungskoeffizienten sind nach Umformulierung der Gleichungen (10) und (12) ermittelt worden. Es wurden Platten mit Cellulose-Beschichtung eingesetzt.

$$D_1 = \frac{Rf}{1 - Rf} \quad (51)$$

$$D_2 = \frac{1 - Rf}{Rf} \quad (52)$$

Die ermittelten Rf-Werte mit den Laufmitteln:

Lm-Nr. 18:	CH ₃ OH : TBP : HNO ₃	0,05 -N (a)
19:	CH ₃ OH : TBP : HNO ₃	0,1 -N (b)
22:	CH ₃ OH : TBP : HNO ₃	0,315 -N (c)
23:	CH ₃ OH : TBP : HNO ₃	0,54 -N (d)
2:	CH ₃ OH : TBP : HNO ₃	0,75 -N (e)

ergeben, daß die Laufmittel, die bis 0,315-molar an Salpetersäure sind, abfallende Rf-Werte von Europium zu Lutetium aufweisen.

Wird der Säuregehalt der Laufmittel größer als 0,315-molar, so steigen diese Werte an.

Auffällig ist bei allen Säurekonzentrationen ein Abfall in den Rf-Werten von Europium zu Gadolinium.

Säureerhöhungen über 0,75-molar hinaus ergeben keine Änderung mehr im qualitativen Kurvenverlauf (Abb. 6).

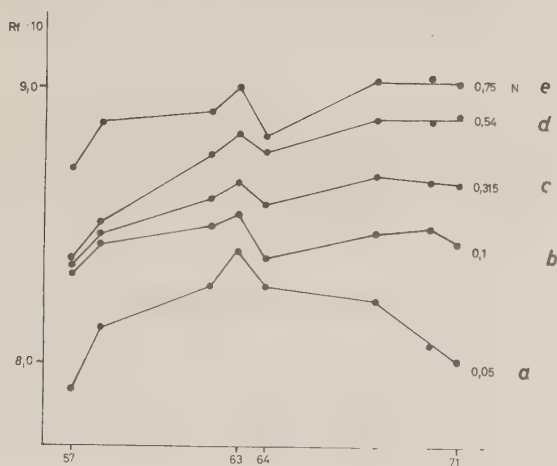


Abb. 6: Der Einfluß der Säurekonzentration des Laufmittels auf den Rf-Wert der Seltenen Erd-Nitrate auf einer Cellulose-Platte

Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß sich das Laufmittel nach einer gewissen Laufstrecke entmischt. Dabei werden drei Fronten gebildet:

- a) Organischer TBP-Verdünner,
- b) TBP-Front,
- c) Säurefront.

Die TBP-Front verläuft zwischen der Front des organischen TBP-Verdünners und der Säurefront, und sie enthält die Seltenen-Erd-Komplexe, sowie eine bestimmte Menge Salpetersäure.

4.2. Das chromatographische Verhalten von Seltenen Erd-Nitraten im Laufmittelsystem TBP*/Iso-Octan

Bei dem Einsatz polarer Verdünner hat sich gezeigt, daß mit abnehmender Polarität eine zunehmende Säurekonzentration nötig ist, um die TBP-Komplexe der Lanthaniden punktförmig auf der Dünnschichtplatte zu transportieren.

Es ist deshalb im Falle des unpolaren Iso-Octan eine relativ hohe Säurekonzentration erforderlich, um den punktförmigen Transport der Komplexe zu gewährleisten. Die dann aufgefundenen Rf-Werte sollten den Zusammenhang mit den entsprechenden Verteilungskoeffizienten nach Hohmann und Specker (36) verdeutlichen.

Zur Lösung dieses Problems erwies sich eine Laufmittel-Mischung aus TBP und Iso-Octan, die 0,3 -0,4-normal an Salpetersäure war, als geeignet.

Es wurden vorbehandelte Kieselgel-Platten - 20 x 40 cm - eingesetzt.

Die Substanzen wurden aufgetragen und 8 Stunden chromatographiert. Nach Entwicklung der Platten mit Neothorin zeigte sich, daß die Rf-Werte von Lanthan zu Europium zunehmen und von Europium zu Lutetium hin wieder abfallen. Daraus folgt, daß die Komplexbildungsstärke von Europium aus sowohl nach Lanthan als auch nach Lutetium hin abnimmt.

Zwischen den Rf-Werten und der Ordnungszahl besteht jedoch keine Linearität, sondern man findet zu beiden Seiten von Gadolinium nach oben gekrümmte Kurven. Diese Krümmung ist von Gadolinium zu Lutetium stärker als von Gadolinium zu Lanthan.

Mit zunehmendem TBP-Anteil in dem Laufmittel steigen die Rf-Werte im allgemeinen an; die Steigung der beiden Kurventeile werden größer, und das Gadolinium verliert seine Sonderstellung und reiht sich ein (Abb. 7 und Tab. 11).

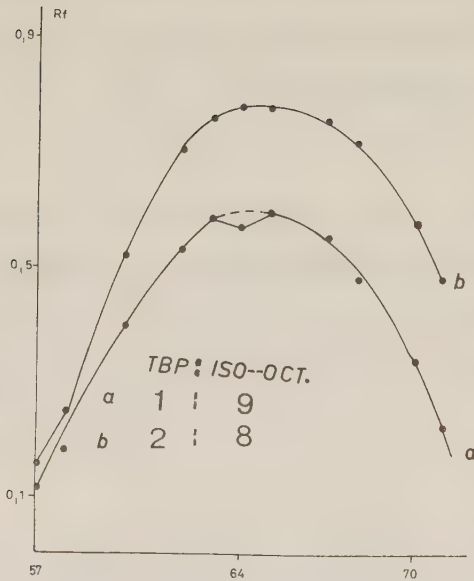


Abb. 7: Abhängigkeit der Rf-Werte von der Ordnungszahl der Lanthanidenreihe

Tab. 11

La	Ce	Nd	Sm	Eu	
0,122	0,184	0,400	0,530	0,584	a
0,159	0,249	0,518	0,702	0,759	b
Gd	Tb	Er	Yb	Lu	
0,571	0,58	0,481	0,335	0,273	a
0,779	0,771	0,718	0,575	0,418	b

Rf-Werte der Laufmittelzusammensetzung TBP*/Iso-Octan

Da sowohl das Laufmittel wegen seines Wasser- und Säuregehaltes als auch die Dünnschichtplatte aufgrund der Vorbehandlung an Wasser gesättigt sind, (d.h. die Verteilungsbedingung: $D = c_{\text{org.}}/c_{\text{w.}}$ ist erfüllt) darf man annehmen, daß es sich unter diesen Versuchsbedingungen überwiegend um Verteilungsgleichgewichte auf der Platte handelt.

Wie aus Tab. 6, Seite 44, zu ersehen ist, nehmen die R_f -Werte mit zunehmendem Säuregehalt des Laufmittels ab. Diese transporthemmende Wirkung wird damit begründet, daß die Donatorstellen der TBP-Molekeln, wie schon früher erwähnt, durch Salpetersäuremolekeln besetzt werden. Somit stehen bei zunehmender Säurekonzentration immer weniger TBP-Moleküle zur Verfügung.

Durch Variation des TBP-Gehaltes im Laufmittel und Konstanthalten der Säurekonzentration wird die obige Deutung bekräftigt.

Tab. 12 zeigt, daß der aus der Gleichung (19) - $R_{f_{\text{th.}}} = j \cdot R_{f_{\text{E.}}}$ - errechnete Faktor j der Lanthanidenreihe ein Maximum durchläuft.

Für das hier untersuchte System wird der mittlere Korrekturwert als Systemfaktor für $D_{\text{ads}} \rightarrow 0$ vorgeschlagen.

Die hier ermittelten R_f -Werte sowie die aus (36) übernommenen D -Werte sind beide für eine 0,1-molare TBP/Iso-Octan-Lösung sowohl als Laufmittel als auch als Extraktionsphase erhalten worden.

Tab. 12

Me^{3+}	$R_{f_{th}}(Gl.12)$	$R_{f_{th}}(Gl.10)$	R_{f_E}	j (Gl.19)
La	$9,94 \cdot 10^{-1}$	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,333
Ce	$9,92 \cdot 10^{-1}$	$7,61 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,362
Eu	$9,64 \cdot 10^{-1}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	0,566
Gd	$9,67 \cdot 10^{-1}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,590
Er	$9,84 \cdot 10^{-1}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,335
Yb	$9,85 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,377

Aus den experimentellen R_f -Werten und den zugehörigen j -Werten wird deutlich, daß die Verteilung der Komplexe nicht streng der klassischen Linearität unterworfen ist.

Vergleicht man in der Tab. 12 die theoretischen R_f -Werte nach den Gleichungen (10) und (12) -

$$R_f = \frac{D}{1 + D} \quad (10)$$

bzw.

$$R_f = \frac{1}{1 + D} \quad (12)$$

mit den experimentellen Rf-Werten, so wird deutlich, daß die errechneten Rf-Werte aus der nach Martin und Synge angegebenen Gleichung (10) in ihrem Verlauf den experimentell ermittelten Rf-Werten qualitativ analog sind.

Die Rf-Werte aus der Gleichung (12) zeigen den entgegengesetzten Verlauf.

Aus den bisherigen Erkenntnissen kann der Rückschluß gezogen werden, daß die von Martin und Synge vorgeschlagene Gleichung (10) um den Faktor j erweitert werden sollte:

$$R_f = \frac{D}{1 + D} \cdot j \quad (53)$$

Der Faktor j kann jedoch nicht allgemein für mehrere Elemente angegeben werden. Er ist für jedes Element getrennt zu bestimmen.

Ein Vergleich zwischen den Rf-Werten und den Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden zeigt, daß die Abnahme der Ionenradien von La^{3+} zu Lu^{3+} hier keinen unmittelbaren Einfluß auf die Komplexbildungseigenschaft dieser Ionen hat, da in der Lanthanidenreihe die Ionenradien sich von Element zu Element nur wenig ändern.

4.3. Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Komplexbildner auf die Rf-Werte

Um einen Vergleich der Rf-Werte zwischen schwachen und starken Komplexbildnern zu ermöglichen, sind zusätzlich Chromatogramme mit tetrahydrofuranhaltigen Laufmitteln durchgeführt worden.

Tetrahydrofuran ist mehrfach als Extraktionsmittel eingesetzt worden (75-77).

Weder mit reinem Tetrahydrofuran noch in Gemischen mit anderen Lösungsmitteln können Lanthanidenverbindungen chromatographiert werden, da sie am Startpunkt verharren.

Es stellte sich heraus, daß THF-haltige Laufmittel einen "Aktivator" als Zusatz benötigen.

Nach Einsatz mehrerer Lösungen ist beobachtet worden, daß Paraaldehyd als Aktivator geeignet ist. Das Gemisch muß jedoch mit Salpetersäure angesäuert sein.

In der Tabelle 13 und 14 sind die Anteile der drei Komponenten Paraaldehyd : Tetrahydrofuran : Salpetersäure in den Laufmittelgemischen und die dazugehörigen Rf-Werte zusammengestellt.

Tab. 13

Im	1	2	3	4	5	6	7
Paraaldehyd	-	8	7	6	5	4	9
	--	--	--	--	--	--	--
HNO ₃	1	1	1	1	1	1	1
	--	--	--	--	--	--	--
THF	9	1	2	3	4	5	-

Tab. 14

Lm-Nr.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,065	0,085	0,124	0,144	0,158	0,168	-	-	0,314	0,342	0,350
3	0,126	0,176	0,262	0,314	0,343	0,371	-	-	0,557	0,600	0,617
4	0,259	0,337	0,464	0,521	0,564	0,578	-	-	0,728	0,745	0,724
5	0,527	0,601	0,700	0,742	0,761	0,780	-	-	0,872	0,889	0,874
6	0,771	0,8	0,856	0,911	0,91	0,91	-	-	0,91	0,91	0,91
7	0,027	0,053	0,080	0,089	0,098	0,09	-	-	0,167	0,187	0,196
8	0,067	0,103	0,173	0,221	0,236	0,231	0,289	0,368	0,40	0,431	0,437

Rf-Werte aus der Laufmittelzusammensetzung der Tab. 13.

Eingesetzt wurden Polygram/Kieselgel-Platten

Im Gegensatz zu TBP-haltigen Laufmitteln zeigt sich bei diesen Mischungen mit zunehmender Ordnungszahl ein zunehmender Rf-Wert (Abb. 8).

Gute Trennbedingungen ermöglicht das Laufmittel Nr. 3 aus Tab. 13.

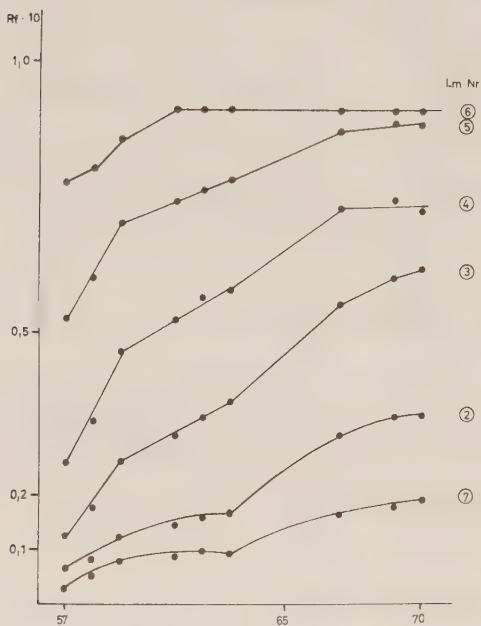


Abb. 8: Rf-Werte aus dem Laufmittelgemisch
THF/Paraldehyd/HNO₃

Ob der "Aktivator" einen richtungsbestimmenden Charakter hat, sollten Untersuchungen an den Laufmittelsystemen:

a) Tri-Butyl-Phosphat* : Tetrahydrofuran : Iso-Octan

b) Tri-Butyl-Phosphat* : Paraldehyd : Iso-Octan

zeigen.

In Tabelle 15 und 16 und Abbildung 9 sind die Zusammensetzungen des Laufmittels a) und die dazugehörigen Rf-Werte dargestellt.

Tab. 15

Lm-Nr.	TBP*	THF	Iso-Octan
1	20	0	80
2	15	5	80
3	13	5	82
4	10	10	80
5	5	15	80
6	0	20	80
7	3	17	80
8	1	19	80

Tab. 16

Im-Nr.	Ia	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
1	0,159	0,249	0,518	0,702	0,759	0,779	0,771	0,755	0,718	0,575	0,481
2	0,310	0,457	0,682	0,814	0,845	0,854	0,851	0,837	0,820	0,717	0,649
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0,640	0,688	0,804	0,852	0,864	0,864	0,864	0,852	0,846	0,792	0,748
5	0,477	0,576	0,576	0,611	0,625	0,630	0,617	0,605	0,593	0,572	0,553
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,111	0,147	0,252	0,353	0,370	0,375	0,368	0,353	0,332	0,267	0,241
8	0,036	0,047	0,083	0,123	0,135	0,138	0,139	0,128	0,117	0,095	0,09

Rf-Werte des Laufmittel-Gemisches TBP* : THF : Iso-Octan

Eingesetzt wurden Polygram/Kieselgel-Platten

Wie aus den R_f -Werten dieser Versuchsreihe ersichtlich wird, nimmt die Transportgeschwindigkeit der Lanthaniden mit steigendem Verhältnis von TBP* : THF einen maximalen Wert an.

Mit zunehmendem THF-Anteil im Laufmittel nähern sich die R_f -Werte für die rechts und links von Gadolinium stehenden Elemente diesem oberen Grenzwert an und fallen anschließend wieder ab, wobei für $c_{TBP} = 0$ der Wert Null erreicht wird.

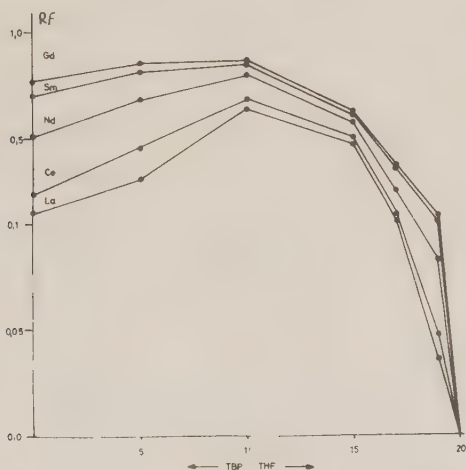


Abb. 9: Abhängigkeit der R_f -Werte der Elemente La, Ce, Nd, Sm und Gd von der TBP/THF-Konzentration im Laufmittelmisch aus Tab. 15

Wird TBP*/THF/Iso-Octan als Laufmittel eingesetzt (Abb. 10), so ergibt sich ein zu Abb. 8 prinzipiell anderer Ablauf.

Daraus läßt sich schließen, daß der "Aktivator" einen richtungsbestimmenden Einfluß auf den Kurvenverlauf nimmt.

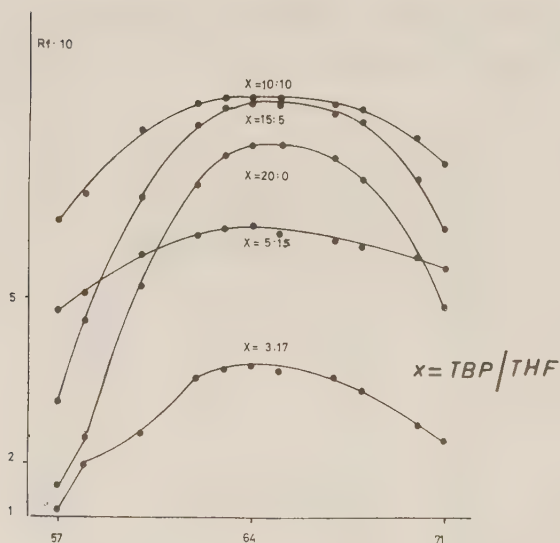


Abb. 10

Versuche mit dem Laufmittel b) ergeben keine brauchbaren R_f -Werte, da fast alle Metallkomplexe in einer Front laufen.

Ferner wird an der Front eine Entmischung der Laufmittelkomponenten in verschobenen Grenzen beobachtet.

Überraschende Resultate lieferte eine Triphenyl-Phosphinoxid-haltige Paraldehydlösung.

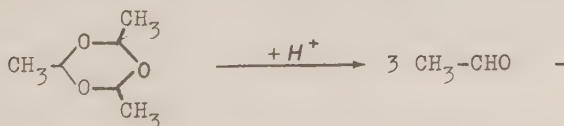
Bei diesem Versuch fallen die Rf-Werte entgegen den Erwartungen mit steigender Ordnungszahl; ähnliches Verhalten ist bei der Elektrophorese mit Zitronensäure beobachtet worden (78,79).

Bei Variation der Zusammensetzungen konnte festgestellt werden, daß der Wasser- und Säuregehalt des Laufmittels den Kurvenverlauf entscheidend beeinflusst.

Für folgende zwei Laufmittel sind die entsprechenden Rf-Werte ermittelt worden:

- 1) 0,5-molares Tri-Phenyl-Phosphinoxid in Paraldehyd,
- 2) 0,5-molares Tri-Phenyl-Phosphinoxid in Paraldehyd, angesäuert mit 15-N Salpetersäure im Verhältnis 9 : 1.

Tabelle 17 zeigt diese Rf-Werte und die Abbildung 11 macht den entgegengesetzten Kurvenverlauf deutlich. Vermutungen, daß durch Säure katalysierte Spaltung des Paraldehyds -



entstehender Acetaldehyd in obiger Reaktion eine entscheidende Rolle spielt, konnte durch Einsatz

von Acetaldehyd anstelle von Paraldehyd entkräftet werden.

Es fand nämlich kein Transport statt.

Tab. 17

Lm-Nr.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd
1	0,483	0,433	0,396	0,266	0,233	0,223
2	0,077	0,115	0,219	0,385	0,462	0,520

Lm-Nr.	Tb	Ho	Er	Yb	Lu
1	0,150	0,110	0,100	0,120	0,090
2	0,555	0,723	0,775	0,805	0,860

Laufmittel 1: 0,5 Mol $(C_6H_5)_3P=O$

Laufmittel 2: 90 ml 0,5-molares $(C_6H_5)_3P=O$,
angesäuert mit 10 ml 15-N HNO_3

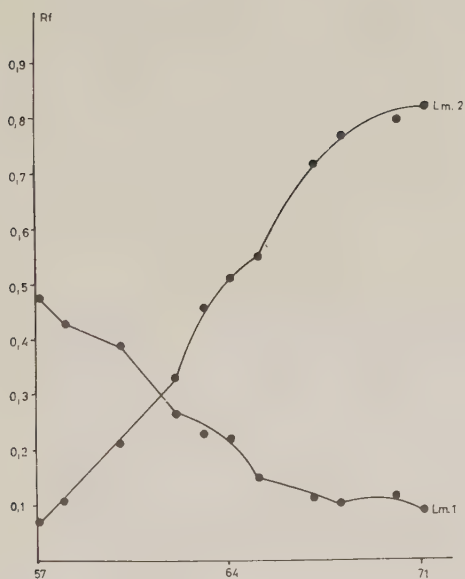


Abb. 11: Chromatographischer Verlauf der Lanthaniden mit den Laufmitteln

Lm-Nr. 1: 0,5 Mol $(C_6H_5)_3P=O$
in Paraldehyd.

Lm-Nr. 2: 90 ml 0,5 Mol $(C_6H_5)_3P=O$ in
Paraldehyd angesäuert mit
10 ml 15-N Salpetersäure.

Der Kurvenverlauf der Rf-Werte der Verteilungskoeffizienten kann als Resultierende aus den nachstehenden Einflußfaktoren verstanden werden:

a) Reaktionsbeschleunigende Faktoren:

- zunehmende Polarität der Liganden,
- zunehmende Donatorstärke der Liganden,
- zunehmende Bindungsenergie der gebildeten Komplexe, die die Rückreaktion verhindern,
- zunehmende Ladungsdichte der Metallionen infolge der Lanthanidenkontraktion.

b) Reaktionshemmende Faktoren :

- sterisch ungünstige Molekülform der Liganden,
- abnehmende Donatorstärke der Liganden,
- Überwindung der Hydratationsenergie durch das organischen Solvens.

Überwiegt beim Zusammenspiel der Faktoren a) und b) die Summe der unter a) angegebenen Punkte, so nehmen die Rf-Werte bzw. die D-Werte stetig zu.

Ist hingegen die Summe der unter b) genannten Punkte größer, so fallen diese Werte nach Erreichen eines Maximums ab.



Abb. 12: Chromatographischer Verlauf der Lanthaniden
mit dem Laufmittel TBP*/Iso-Octan nach
10 Stunden auf einer Polygram-Platte
(vgl. Kap. 4.2).



Abb. 13: Chromatographischer Verlauf der Lanthaniden mit dem Laufmittel THF/HNO₃/Paraldehyd auf einer Polygram-Platte nach 13 cm Laufstrecke Vergl. Abb. 8 .



Abb. 14: Chromatographischer Verlauf der Lanthaniden
mit dem wasserfreien Laufmittel Tri-Phenyl-
Phosphinoxid in Paraldehyd auf einer
Polygram-Platte Vergl. Abb. 11; Tab. 17, Lm 1.



Abb. 15: Chromatographischer Verlauf der Lanthaniden mit dem Laufmittel Tri-Phenyl-Phosphin-oxid in salpetersäurehaltigem Paraldehyd
Vergl. Abb. 11 , Tab. 17 Lm. 2

4.4. Dünnschichtchromatographische Trennung einiger Mischungen der Seltenen Erd-Nitrate

4.4.1. Trennung von Seltenen Erd-Nitraten im Laufmittelsystem TBP*/Iso-Octan

Für den Gebrauch der chromatographischen Methode zur analytischen Trennung ist das Verhältnis der Rf-Werte von größerer Bedeutung als die einzelnen Rf-Werte.

$$\beta = \frac{Rf_A}{Rf_B} \quad (28)$$

Zu diesem Zweck werden die Trennfaktoren der benachbarten Elemente bezogen auf Gadolinium berechnet und in der Tabelle 18 aufgeführt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Trennfaktoren für die Trennung der Seltenen Erden mit der Ordnungszahl kleiner als 63 (Europium) günstiger liegen als die der Elemente 64 bis 71.

Ferner wird deutlich, daß nicht nur der Trennfaktor von Gadolinium zu Lanthan größer wird als von Gadolinium zu Lutetium, sondern auch, daß diese zwei Gruppen unterschiedliches Verhalten gegenüber Tri-Butyl-Phosphat zeigen.

Tab. 18

	La	Ce	Nd	Sm	Eu
Rf	0,22	0,274	0,45	0,68	0,76
β	3,5	2,8	1,77	1,14	1,02

	Gd	Er	Yb	Lu
Rf	0,774	0,68	0,50	0,40
β	1,0	1,14	1,55	1,94

Rf-Werte der Mischungen mit dem Laufmittel

TBP*/Iso-Octan im Verhältnis 1 : 9

Diese Ergebnisse sind bei der Trennung von bekannten Mischungen erhalten worden.

Folgende Mischungen können mit diesem Laufmittel getrennt werden:

- 1) Lanthan, Cer, Neodymium, Samarium, Europium
oder Gadolinium,
- 2) Gadolinium, Erbium, Thulium, Ytterbium,
Lutetium,
- 3) Lanthan, Cer, Erbium, Ytterbium, Samarium,
Europium oder Gadolinium,

Die Elemente Terbium, Dysprosium oder Holmium liegen auf der Krümmung der Kurve (Abb. 7,b) und können nicht getrennt werden.

Sie können jeweils das Gadolinium in der Mischung ersetzen.

Die erzielte Trennung ist mittels durchlaufchromatographischer Methode nach 16 Stunden erreicht worden.

Die Trennwirkung des Laufmittels hängt von der Zusammensetzung der aufgetragenen Probemischung ab.

So unterscheiden sich z.B. die Rf-Werte der Seltenen-Erd-Verbindungen einer Mischung, die ein Neodymium-Salz enthält, von den Rf-Werten der Mischungen ohne Neodymium-Verbindung.

Abbildung 17 macht diesen Einfluß deutlich.

Hierbei ist die Nitratmischung der Elemente:

Lanthan, Cer, Lutetium, Ytterbium, Neodymium, Erbium und Gadolinium in dieser Reihenfolge getrennt worden.

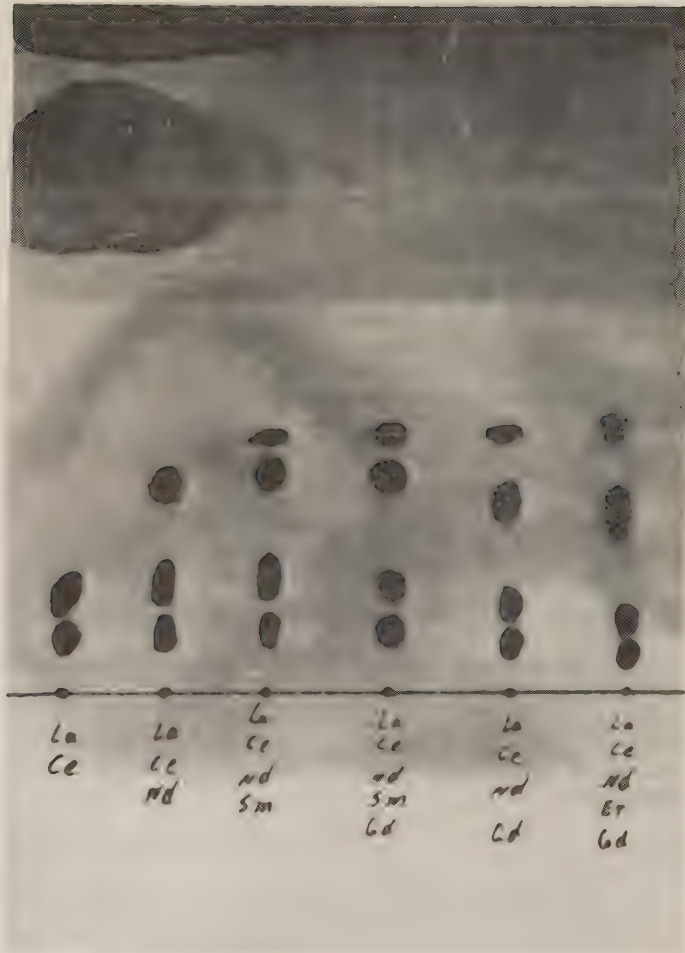


Abb. 16: Trennwirkung des Laufmittels THF^o/Iso-Octan auf Lanthaniden-Mischungen nach 8 Stunden auf einer Polygram-Platte



Abb. 17: Trennwirkung des Laufmittels THF/Octan auf Lanthaniden-Mischungen nach 16 Stunden auf einer Polygram-Platte

Der Einfluß der organischen TBP-Verdüner auf den Transport der gebildeten Komplexe ist schon ausführlich besprochen worden.

Auf diese Basis bezogen wird auch die Trennung zweier Mischungen sowie die Trennung einzelner Elemente aus einer Gruppe möglich.

So können folgende Mischungen bei Verwendung unterschiedlicher Komplexverdünner getrennt werden.

Die genannten Laufmittel sind hierbei aus der Tab.2 Seite 36 entnommen.

4.4.2. Trennung von Me/Lu, Me/Yb und Me/Er (Me = La, Ce, Sm, Eu, Gd)

Mit den Laufmitteln Nr. 1 und 2 ist es möglich, auf einer SiO_2 -Polygram-Platte die genannten Mischungen zu trennen.

Bei Europium können nur die Trennungen Eu/Yb und Eu/Lu erreicht werden.

4.4.3. Trennung von Eisen und Thorium sowie Eisen und Uran von Lanthan

Durch das Laufmittel Nr. 1 können die Mischungen Eisen, Thorium, Lanthan sowie Eisen, Uran, Lanthan auf einer SiO_2 -Polygram-Platte bei ca. 15 cm Laufstrecke quantitativ getrennt werden. Die Trennung der Mischungen Eisen/Thorium, Eisen/Uran und Eisen/Lanthan gelingt auf einer Cellulose-Platte mit demselben Laufmittel.

Das Element Thorium wird bei manchen Versuchen unter denselben Bedingungen mit starker Schwanzbildung transportiert.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt an den unterschiedlichen SiO_2 -Schichten der verschiedenen Lieferungen.

Durch eine Änderung des Säuregehaltes kann dieser Einfluß weitgehend zurückgedrängt werden.

Eine sehr gute Punktierung des Thorium-Fleckes erfolgt durch nochmaliges Chromatographieren mit dem Laufmittel Nr. 14, 15 oder auch 16, wobei die zweite Lauffront 2-3 cm unterhalb der ersten liegen muß.

Ferner erzielt man mit dem Laufmittel Nr. 7 auch eine sehr gute Elementtrennung aus den Mischungen Uran/Thorium/Eisen und Lanthan/Thorium/Eisen (SiO_2 -Polygram).

Dabei werden die Elemente Lanthan, Uran, Eisen als Fleck transportiert, Thorium jedoch als letzte Verbindung mit starker Schwanzbildung.

Dieses Laufmittel bringt eine quantitative Trennung. Dabei ist zu beachten, daß Eisen an der Säuregrenze auf der Platte ovalförmig transportiert wird.

Da sich Eisen an der Säurefront verteilt, - dieser Effekt wird durch den mitgeschleppten Eisen-Gehalt der Platte verstärkt, wenn nicht verursacht - wird vorgetäuscht, daß Eisen verschwunden sei.

4.4.4. Trennung von Lanthan und Cer von allen anderen Lanthaniden

Mit dem Laufmittel Nr. 14 kann eine quantitative Trennung von Lanthan und Cer von allen anderen Lanthaniden erreicht werden. Bei ca. 15 cm Laufstrecke werden alle anderen Lanthaniden punktförmig transportiert.

Die Elemente Lanthan und Cer bilden aber mit ca. 5-8 cm Abstand von den anderen zwei ovalförmige, längliche Flecken, die sich zum Teil überlagern. Es werden DC-Aluminiumfolien- Woelm Kieselgel F 254/366 - verwendet.

Die Nachweisgrenze liegt unter 10 μg je Element.
Der Trennungsfaktor für diese Trennung ist 5,8.

Mit dem Laufmittel Nr. 15 ist auch eine Trennung von Lanthan und Cer von anderen Lanthaniden möglich. Hierbei werden wieder die gleichen Platten verwendet.

In einem weiteren Versuch wird die Platte so behandelt, daß die Sorbensschicht annähernd keine Fremdstoffe mehr enthält. - Sie wird mehrmals mit dem Laufmittel chromatographiert. Die schon mit dem Laufmittel angefeuchtete Platte wird dann mit Aceton und Methylalkohol mehrmals gewaschen, bei 150°C gut getrocknet und wieder mit Methylalkohol mehrere Male chromatographiert.

Die aus diesem Versuch bestimmten Rf-Werte zeigen einen Inversionspunkt bei Europium(III).

4.4.5. Trennung von Lanthan von allen anderen Lanthaniden

Das Laufmittel Nr. 16 erlaubt eine quantitative Trennung des Lanthans von allen anderen Lanthaniden. Diese Trennung ist bei ca. 15 cm Laufstrecke durchführbar und ist von großer Bedeutung, da der Ab-

stand zwischen zwei Fraktionen 10 - 12 cm beträgt.

Dieses entspricht einem Trennungsfaktor über 7.

Die Trennung wird auf DC-Aluminiumfolie - Woelm Kieselgel F 254/366 - vorgenommen.

Die Polygram-Platten ergeben ebenfalls eine Trennung - die Substanzflecken sind jedoch nicht gut lokalisiert.

Bei einer Laufstrecke zwischen 5 und 8 cm kann man mit denselben Laufmitteln und Platten sogar Cer von allen anderen Lanthaniden trennen.

4.4.6. Trennung von Lanthan, Cer und Eisen

Auf einer DC-Aluminiumfolie - Woelm Kieselgel F 254/366 - werden 8 - 10 μ g von jedem Element aufgetragen, die Platte gut getrocknet und anschließend mit dem Laufmittel Nr. 16 chromatographiert.

Sobald die Front mindestens die 12-cm-Grenze erreicht, wird die Platte aus der Kammer genommen und bei 150°C ca. eine Stunde getrocknet.

Diese Platte wird dann, ohne Entwicklung, mit dem Laufmittel Nr. 17 erneut chromatographiert.

Sobald diese Laufmittelfront ca. 8 cm gestiegen ist, wird die Platte herausgenommen und bei 150°C getrocknet.

Danach wird die Platte mit Neothorin entwickelt.
Lanthan und Cer werden als blau-violette Flecken
und Eisen als schmutzig-grün gefärbter Fleck sichtbar.

Die Trennfaktoren betragen:

$$\text{La/Fe: } \frac{0,48}{0,21} = 2,28$$

$$\text{Ce/La: } \frac{0,97}{0,48} = 2,02$$

$$\text{Ce/Fe: } \frac{0,97}{0,21} = 4,62$$

5. Säulen-Chromatographie

Zur Unterstützung des bei den dünn-schicht-chromatographischen Versuchen ermittelten Verhaltens der Seltenen Erd-Nitrate ist die Säulen-Chromatographie herangezogen worden.

Die Säulenfüllung - Kieselgel 60, Korngröße 0,063 mm - ist mit 5-N Salpetersäure behandelt, danach mit wenig Methylalkohol gewaschen und anschließend zwei Stunden bei 100°C getrocknet worden.

Dieses präparierte Kieselgel wurde mit dem Elutionsmittel (TBP*/Iso-Octan, 1 : 9) zu einem gießfähigen Brei angerührt und in eine Säule - 50 cm Länge , 1,5 cm Durchmesser - bis zu 40 cm Höhe eingefüllt. Als Probe sind jeweils 2 ml einer 0,05-molaren TBP-Lösung der Seltenen Erd-Nitrate - Lanthan, Cer, Gadolinium, Erbium und Ytterbium - aufgetragen worden. Die Fraktionen von jeweils 20 ml wurden mit einem Fraktionssammler (LKB 7000 Ultrak) aufgefangen. Die Konzentration der Fraktionen ist durch Titration mit EDTA und Neothorin als Indikator bestimmt worden. Abb.18 zeigt den Verlauf dieser Versuche.

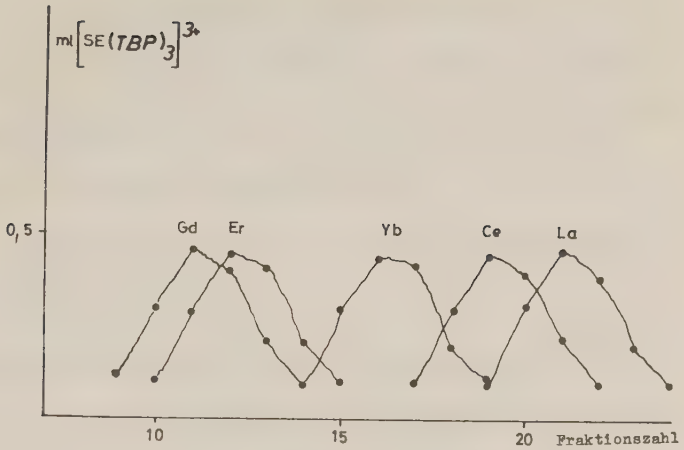


Abb. 18: Säulenchromatographisches Verhalten der Lanthaniden

6. Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate

Bei den chromatographischen Untersuchungen ist stets angestrebt worden, die gebildeten Komplexe aus dem Schichtmaterial zu isolieren und zu identifizieren. Zu diesem Zweck sind die 2-mm-dicken Kieselgel-Platten wie unter 3.2.e) beschrieben präpariert und eingesetzt worden.

Als Probesubstanzen sind die gesättigten wäßrigen Lösungen der Verbindungen Lanthan-, Cer-, Europium- und Ytterbium-Nitrat auf getrennte Platten aufgetragen und chromatographiert worden.

Nach Ablauf des chromatographischen Prozesses wurden die Platten 12 Stunden bei 150°C getrocknet.

Mittels einer Blindprobe sind die Lagen der Substanzen auf den Platten bestimmt und ausgeschabt worden. Das ausgeschabte SiO_2 , das die Substanzen enthielt, ist systematisch mit den Lösungsmitteln - Methanol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Iso-Octan - behandelt worden. Mit diesen Lösungsmitteln ließen sich die Substanzen jedoch nicht extrahieren.

Wie später noch gezeigt werden wird, waren diese Lösungsmittel zum Herauslösen ungeeignet.

Schließlich wurden alle vier Proben (Lanthan-, Cer-, Europium- und Ytterbium-Verbindungen) einzeln mit konz. Ammoniumcarbonat unter Rückfluß behandelt, danach abfiltriert und aus dem Filtrat das Ammoniak

verkocht.

Schon aus schwach ammoniakalischer Lösung fiel aus der Ytterbium-Lösung ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Jedoch fielen aus den Lanthan-, Cer- und Europium-Lösungen keine entsprechenden Niederschläge aus. Eine qualitative Untersuchung zeigte, daß das Salz sowohl Kohlenstoff als auch Phosphat enthielt, jedoch kein Nitrat.

Aus diesem qualitativen Ergebnis war anzunehmen, daß ein Alkylphosphat des Ytterbiums vorlag.

Zur weiteren Identifikation wurden gezielte Darstellungsversuche derartiger Alkylphosphate unternommen.

6.1. Darstellung von Lanthaniden-Dibutyl-Phosphaten

Werden Lanthanidennitrate bei Raumtemperatur mit Tri-Butyl-Phosphat versetzt, so fällt nach einiger Zeit aus den Lösungen ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Eine Kristallisationshemmung liegt hier nicht vor, da durch Ausfrieren und Impfen eine schnellere Niederschlagsbildung nicht erreicht wird. Trägt man die Metallsalze a) unmittelbar oder b) als alkoholische Lösung in Tri-Butyl-Phosphat ein und

erhitzt diese Lösung im Fall b) nach Abdestillieren des Alkohols auf ca. 200°C , so setzt nach kurzer Zeit eine Reaktion ein, die an einer Gelbfärbung der Lösung und an einer Gasbildung erkennbar ist.

Unmittelbar nach Reaktionsbeginn fällt bei allen untersuchten Lanthaniden (Lanthan, Cer, Europium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium) ein weißer Niederschlag aus.

Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol TBP-frei gewaschen.

Der frisch gefällte Niederschlag ist in Methanol wenig löslich, fällt jedoch bei Zusatz von destilliertem Wasser wieder aus.

Bei sorgfältiger Arbeit kann bis zu 99% Ausbeute erzielt werden.

6.2. Reaktionsmechanismus

Die Reaktionslösung der Umsetzung zwischen Seltenen Erd-Nitraten und Tri-Butyl-Phosphat reagiert neutral, wenn diese nicht unter Rückfluß stattfindet.

Bei analogen Reaktionen mit den Lanthanidennitraten und Dibutyl-Phosphat ist keine Gasentwicklung feststellbar, und die Lösung reagiert sauer.

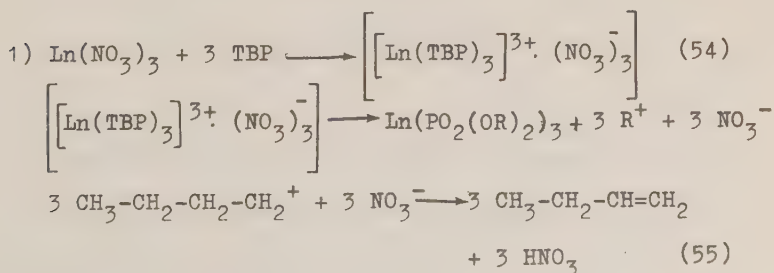
Da die Elementaranalyse in beiden Fällen die gleiche Bruttozusammensetzung ergibt, konnte der Reaktionsmechanismus so formuliert werden, daß im ersten Schritt Di- bzw. Tri-Butyl-Phosphat an das Kation angelagert wird.

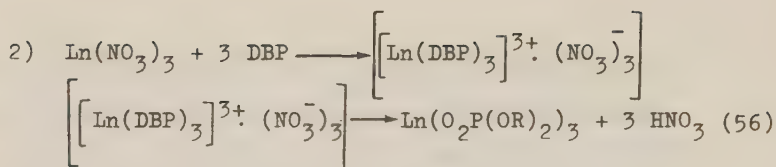
In einem weiteren Schritt kommt es zur Abspaltung eines Protons bzw. eines Butylkations aus dem Phosphat.

Durch Gaschromatographie und anschließende Massenspektrometrie ist das entstandene Gas aus der Reaktion Seltene Erd-Nitrat mit Tri-Butyl-Phosphat als einheitliches Gas Buten identifiziert worden.

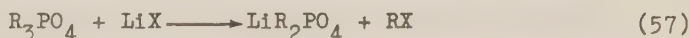
Dies deutet darauf hin, daß aus dem frei gewordenen Butylkation ein Proton abgespalten wird. Dieses Proton wird nun durch freie Nitrationen abgefangen. Die entsprechende Salpetersäure kann während des Reaktionsablaufes abdestilliert werden.

Der beschriebene Reaktionsablauf kann durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:





Ähnliche partielle Verseifungen von Trialkyl-Phosphaten sind von Lithiumhalogeniden in der Reihenfolge $\text{LiI} > \text{LiBr} > \text{LiCl}$ nach folgendem Reaktionsverlauf bekannt (80).



Ein ähnliches Verhalten ist auch von anderen Alkali-halogeniden bekannt (81-83).

Ein analoger Reaktionsverlauf konnte auch bei einigen anderen Schwermetallen festgestellt werden. Die entsprechenden Niederschläge fallen jedoch nicht überall aus.

6.3. Identifizierung der Salze

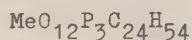
Zur Identifizierung der Salze wurde die Elementaranalyse herangezogen (Tab. 19).

Tab. 19

Elemente	theoret. Wert	Analysenwert
C	36,00 %	36,25 %
P	11,63 %	11,06 %
H	6,75 %	6,84 %
N	0,00 %	<0,20 %

Analysenwerte für das Ytterbium-Dibutyl-Phosphat

Aus dem Analysenwert ergibt sich folgende Bruttoszusammensetzung:



Me = dreiwertige Seltene Erd-Metallionen

Vergleicht man die IR-Spektren des reinen Di-Butyl-Phosphats mit der dargestellten Verbindung, so gelangt man zu einer Aussage über die Bindungen in den Salzen, da der Einfluß der neuen Nachbaratome bzw. Nachbarsubstituenten auf die Bindungen zur Verschiebung der

charakteristischen Banden führt (84-86).

Deshalb ist in Ergänzung zu den Elementaranalysen zur Ermittlung der Strukturformel ein IR-Spektrum angefertigt worden.

Zuvor seien jedoch als Vergleich die Banden für n-Dibutyl-Phosphat erwähnt, die im Bereich zwischen 4000 und 2000 cm^{-1} aufgenommen wurden.

Im Bereich von 2955 - 2860 cm^{-1} treten die CH-Valenzschwingungen und im Bereich von 1460 - 1375 cm^{-1} die entsprechenden CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen auf.

Die P-O-H-Deformationsschwingung bleibt aus (87).

Die Bande der P=O-Valenzschwingung liegt bei 1225 cm^{-1} . Bei 1060 und 1020 cm^{-1} treten entsprechende P-O-C-Schwingungen auf.

Bei kürzerer Wellenlänge erscheinen noch einige schwache Banden, die nicht eindeutig zugeordnet werden können (87,88).

Die IR-Spektren des Ytterbium-Dialkyl-Phosphats lassen sich wie folgt zuordnen:

Die Banden im Bereich von 2955 - 2865 cm^{-1} sowie im Bereich von 1460 - 1378 cm^{-1} werden den CH-Schwingungen zugeschrieben.

Die Banden bei 1180 cm^{-1} werden der verschobenen P=O-Schwingung zugeordnet.

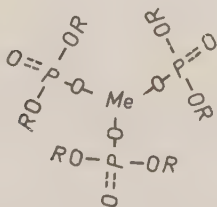
Eine Totalzuordnung ist bei der Komplexität der

Moleküle im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt worden.

Die Verschiebung der P=O-Bande bei dem Ytterbium-Salz um 45 cm^{-1} ist ein Maß für die Stabilität des Komplexes.

In entsprechend analytischer Weise ist auch die aus dem Chromatogramm isolierte Ytterbium-Verbindung untersucht worden. Daraus ergibt sich, daß diese Verbindung mit der hier dargestellten Verbindung identisch ist.

Auch massenspektroskopische Untersuchungen zeigen die charakteristischen Bruchstücke der Butylreste. Nach diesen Untersuchungen ist diesen Verbindungen folgende Strukturform zuzuschreiben:



Me = dreiwertige Metallionen

R = Butyl-Rest

Auffallend ist bei den IR-Spektren der Lanthaniden-Dialkyl-Phosphate eine kontinuierliche Verschiebung der Banden zu höherer Wellenzahl von Lanthan zu Ytterbium.

Abbildungen 19-23 zeigen IR-Spektren der Lanthan-, Europium-, Gadolinium- und Ytterbium-Verbindungen sowie das IR-Spektrum des Di-Butyl-Phosphates.

Tabelle 20 gibt diese Verschiebungen nur für die P=O-Banden in cm^{-1} der dargestellten Salze wieder.

Tab. 20

La	Ce	Eu	Gd	Er	Yb
1152	1158	1164	1167	1172	1180

$[\text{cm}^{-1}]$

P=O-Bande für DBP bei 1225 cm^{-1}

Aus den bisherigen Erläuterungen ist zu entnehmen, daß die Lanthaniden auf der Dünnschicht-Platte als Komplekxkation $[\text{Me}(\text{TBP})_3]^{3+}$ vorliegen. Dieses ist jedoch nur in Lösung stabil.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels geht instabiles $[\text{Me}(\text{TBP})_3]^{3+}$ unter Abspaltung eines Butylrestes in das stabile Lanthaniden-Dibutyl-Phosphat über.

Abb. 19: IR-Spektrum von Lanthan-Dibutyl-Phosphat

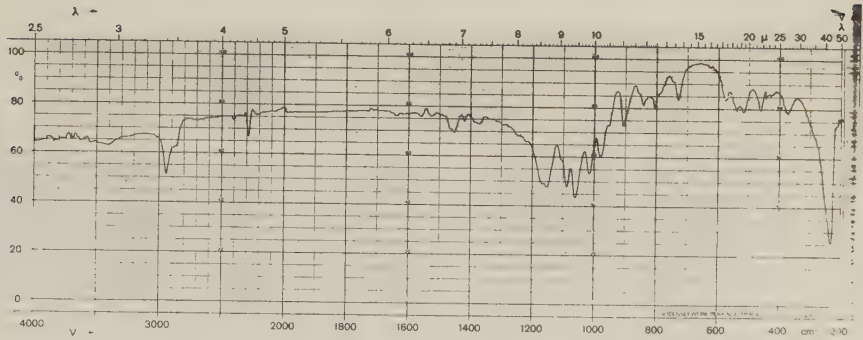


Abb. 20: IR-Spektrum von Europium-Dibutyl-Phosphat

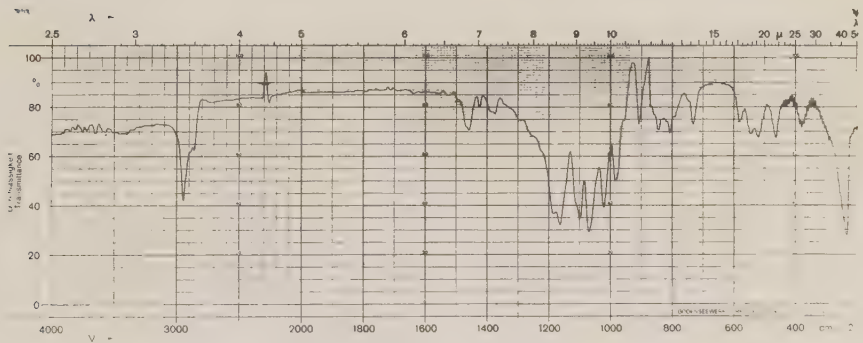
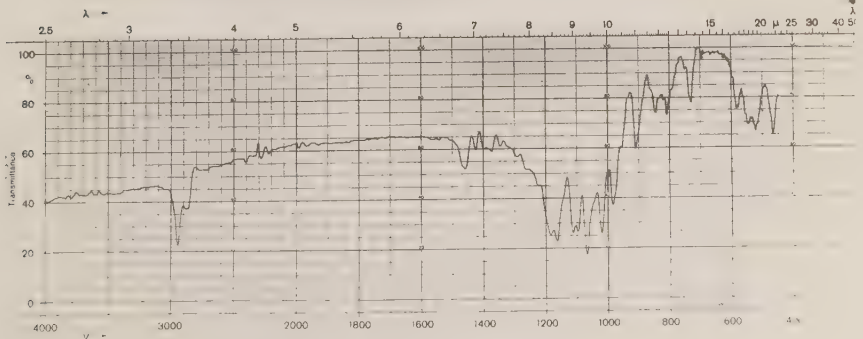


Abb. 21: IR-Spektrum von Gadolinium-Dibutyl-Phosphat



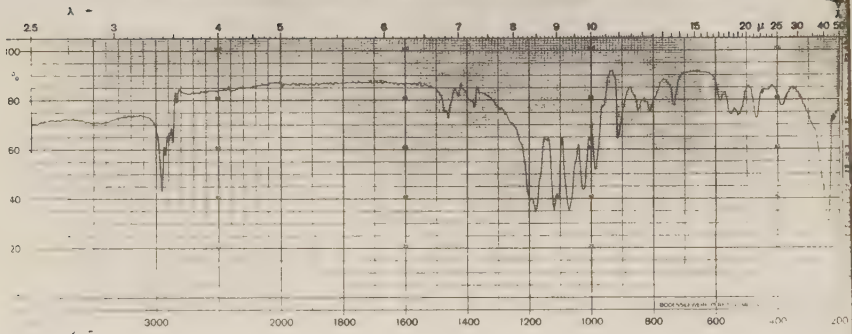


Abb. 22: IR-Spektrum von Ytterbium-Dibutyl-Phosphat

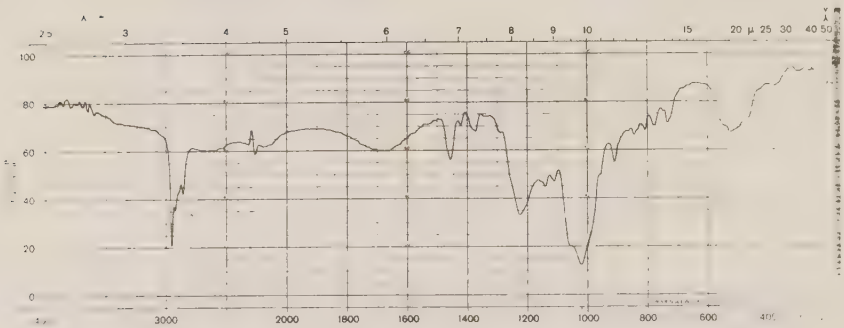


Abb. 23: IR-Spektrum von n-Dibutyl-Phosphat

6.4. Chemisches Verhalten der Lanthaniden-Dialkyl- Phosphate

Die Lanthaniden-Dialkyl-Phosphate sind hydrophobe Stoffe.

Oxidierende Säuren lösen sie in der Siedehitze. Durch Verdünnen dieser Lösungen fällt kein Niederschlag aus. Konz. Salzsäure löst die Salze ebenfalls in der Siedehitze. Aus diesen Lösungen fällt durch längeres Aufkochen oder beim Verdünnen das Salz unversehrt wieder aus.

Mit den frisch gefällten Salzen der Elemente Lanthan, Cer, Europium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium ist das Löslichkeitsverhalten untersucht worden.

(Tab. 21 zeigt die Ergebnisse.)

Gelöste Salze in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Iso-Octan zeigen Quellerscheinungen; deshalb konnten sie auch nicht aus der Schichtmasse isoliert werden (vgl. S. 92) .

Erläuterungen zu Tab. 21:

l. = löslich

nl. = nicht löslich

l.* = in der Siedehitze löslich

l.+ = in der Siedehitze löslich, konz.-abhängig

gl. = gut löslich

fwl. = frisch gefällter Niederschlag, wenig löslich

sl. = schwer löslich

Tab. 21

Lösungsmittel	La	Ce	Eu	Gd	Er	Yb
Petrol-Äther	1	1	nl	nl	nl	nl
Iso-Octan	1	1	nl	nl	nl	nl
Tetrachlor- kohlenstoff	1	1	1*	1*	1*	1*
Aceton	nl	nl	nl	nl	nl	nl
Methanol	fwl	fwl	fwl	fwl	fwl	fwl
DMF	nl	nl	nl	nl	nl	nl
Ammoniak	nl	nl	nl	nl	nl	nl
ammoniakal.						
Ammoniumcar- bonat	nl	nl	sl*	sl*	gl*	gl*
Ammonium- tartrat	gl*	gl*	1*	1*	sl*	sl*
ammoniakal.						
Ammonium- acetat	1*	1*	1*	1*	1*	1*
Eisessig	1*	1*	1*	1*	nl	nl
konz. Salpe- tersäure	gl*	gl*	gl*	gl*	gl*	gl*
konz. Salz- säure	gl ⁺	gl ⁺	gl ⁺	gl ⁺	gl ⁺	gl ⁺
Choroform	gl	gl	gl	gl	1	1

6.5. Physikalisches Verhalten

Lanthan- und Cer-Dibutyl-Phosphate sind farblose, paraffin-artige Verbindungen, die entsprechenden Salze von Europium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium sind weiße Pulver.

Im gepreßten Zustand sind alle diese Verbindungen durchsichtig.

Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate erinnern bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit an die von Halbleitern, wenn man deren Abhängigkeit von der Temperatur in Betracht zieht:

Die Leitfähigkeit der Verbindungen nimmt mit steigender Temperatur zu.

Diese Vergrößerung - abhängig von der Zahl der in das Leitfähigkeitsband überführten Elektronen - ist jedoch in einem Temperaturintervall von ca. 190° für diese Verbindungen begrenzt.

Aus der Abb. 24 wird dieser Effekt für die hier untersuchten Gadoliniumverbindungen deutlich.

Beim Auftragen der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur - $\lg \sigma / T$ - fällt auf, daß es sich hierbei um eine lineare, für das Verhalten von Halbleitern typische, Beziehung handelt.

Die Leitfähigkeit für Gadolinium-Dibutyl-Phosphat

durchläuft das Temperaturintervall von -45°C bis $+143,5^{\circ}\text{C}$ und zeigt hierbei σ -Werte von 10^{-14} bis $10^{-9,5}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) an.

Oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen liegt das für Halbleiter typische Verhalten nicht mehr vor.

Die Auswertung der Gleichung

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - \Delta E/kT \quad (58)$$

gibt die erforderliche Energie ΔE für die Elektronenüberführung aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband zu 1,28 eV an.

Andere Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate verhalten sich mit kleineren Verschiebungen dem Gadolinium ähnlich.

Da diese Verbindungen technisches Interesse finden, ist das weitere Streben, durch Dotierung (geringfügige Beimengung) mit Fremdionen oder durch Ersetzen des Phosphoratoms durch andere benachbarte Atome wie Arsen, Antimon oder Selen die Leitfähigkeit um einige Zehnerpotenzen zu erhöhen. Dabei soll das Temperaturintervall konstant bleiben.

Tabelle 22 gibt die Leitfähigkeit dieser Verbindungen bei Raumtemperatur sowie die durch Differential-Thermoanalyse ermittelten Schmelz- und Zersetzungspunkte wieder.*)

Tab. 22

Me ³⁺	Schmp. °C	Zersp. °C	Leitfähigk.
La	58	185	-
Ce	62	185	10 ⁻¹³
Eu	103	190	10 ⁻¹²
Gd	105	190	10 ⁻¹¹
Er	115	195	-
Yb	125	195	10 ⁻¹¹

Schmp. = Schmelzpunkt

Zersp. = Zersetzungspunkt

Leitfähigk. = Leitfähigkeit

*) Für die differential-thermoanalytischen Messungen und Leitfähigkeitsbestimmungen danke ich den Herren Dr. Y. Khan und Dr. V. Geiss aus dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik.

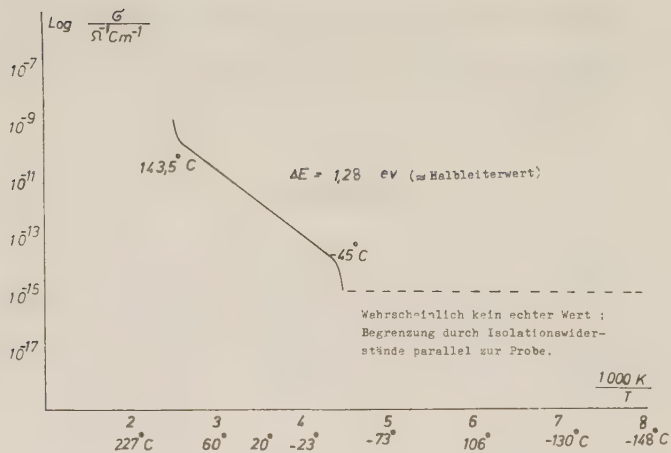


Abb. 24: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der
Temperatur für Gadolinium-Dibutyl-Phosphat

6.6. Chromatographisches Verhalten der Lanthaniden-Di-Butyl-Phosphate

Diese Salze sind in ihrem chromatographischen Verhalten den Seltenen Erd-Nitraten sehr ähnlich.

Ihre Rf-Werte geben mit den Laufmitteln Tri-Butyl-Phosphat*/Iso-Octan und Tetrahydrofuran/Paraldehyd/Salpetersäure den gleichen Kurvenverlauf wie die entsprechenden Nitratsalze.

Da die Seltenen Erd-Dialkyl-Phosphate jedoch hydrophob sind, wird die Schwanzbildung ganz unterbunden, und die aufgetragene Probe wird auf einer kleineren Oberfläche transportiert. So wird ein besserer Trenneffekt der benachbarten Elemente erzielt.

Eine Trennmöglichkeit der Seltenen Erd-Elemente sowohl untereinander als auch von anderen Elementen verspricht die unterschiedliche Löslichkeit der Dialkyl-Phosphate.

So kann man z.B. Eisen-III-Nitrat und Cer-III-Nitrat wie unter 4.4.6. beschrieben mit Tri-Butyl-Phosphat behandeln und Cer-Di-Alkyl-Phosphat aus der Phosphatmischung durch Petroläther herauslösen.

Aus den dargestellten Salzen (Lanthan-, Cer-, Europium-, Gadolinium-, Erbium- und Ytterbium-Di-Alkyl-Phosphat) lassen sich Lanthan und Cer mit Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte trennen.

7. Experimenteller Teil der Extraktion

7.1. Bestimmung der organischen Solvensligandenzahl von Ytterbiumnitrat bei der Extraktion mit Paraldehyd/Iso-Octan-Lösung

Das Verhalten der Seltenen Erd-Nitrate gegenüber Paraldehyd als Laufmittel in der Dünnschicht-Chromatographie erforderte eine extraktive Untersuchung zur Ermittlung der Solvensligandenzahl der gebildeten Komplexe. Es ist versucht worden, in einem möglichst störungsfreien System zu arbeiten, um eine optimale Aussage zu ermöglichen.

Daher ist eine wäßrige Metallsalzlösung ohne Säure- und Fremdsalzzusatz (z.B. Natrium- oder Lithiumnitrat) mit einer paraldehydhaltigen Iso-Octan-Lösung extrahiert worden.

Aus dem Verlauf des Chromatogramms (Tab.13 , Abb. 8, Laufmittel Nr. 7) ist zu entnehmen, daß die Komplexbildungstendenz der Lanthaniden mit Paraldehyd von Lanthan zu Lutetium zunimmt.

Es erschien deshalb zweckmäßig, das Ytterbiumnitrat als Versuchsverbindung einzusetzen.

7.2. Extraktionsbedingung

Nach eingehenden Untersuchungen ergaben sich für die Extraktion folgende Forderungen:

- a) Obwohl die logarithmische Methode geringe Konzentrationen an aktiven organischen Komplexbildnern voraussetzt, muß eine große Konzentration an Paraldehyd vorliegen.

Dies ist erforderlich, da sich ein Teil des Paraldehyds in der wäßrigen Phase löst.

- b) Um die unter Punkt a) genannte Gleichgewichtseinstellung zu verhindern, darf nur kurz geschüttelt werden.

7.3. Durchführung der Verteilungsversuche

Eine wäßrige Lösung, die 0,05-molar an Ytterbiumnitrat ist, wird mit Paraldehyd/Iso-Octan-Lösungen verschiedener Konzentrationen extrahiert (0,1 - 1,0 mol/l).

Zur Bestimmung der Ytterbiumkonzentration in der organischen Phase werden aliquote Teile entnommen und

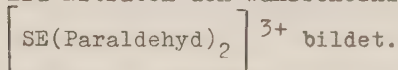
bis zur Trockne eingedampft.

Anschließend wird der Rückstand mit 0,01-N Salpetersäure aufgenommen, mit Neothorin-Lösung versetzt und mit verd. Ammoniak auf pH 9,5 gebracht.

Die Bestimmung der Metallionenkonzentration erfolgt photometrisch bei 570 nm.

7.4. Ergebnisse der Extraktion

Aus einer Reihe systematischer Untersuchungen und der entsprechenden Meßergebnisse wird die Schlußfolgerung gezogen, daß Paraldehyd in Lösung mit Seltenen Erd-Nitraten den wahrscheinlichen Komplex



Bei längeren Extraktionszeiten oder größeren Paraldehydkonzentrationen kommt es zu einer Gleichgewichtseinstellung der Paraldehydkonzentration zwischen wäßriger und organischer Phase.

Hierbei ist dann die Konzentrationsbedingung für die Bestimmung der Ligandenanzahl nach der logarithmischen Methode nicht mehr gegeben.

Der flache Anteil in Abb.25 macht diesen Effekt deutlich.

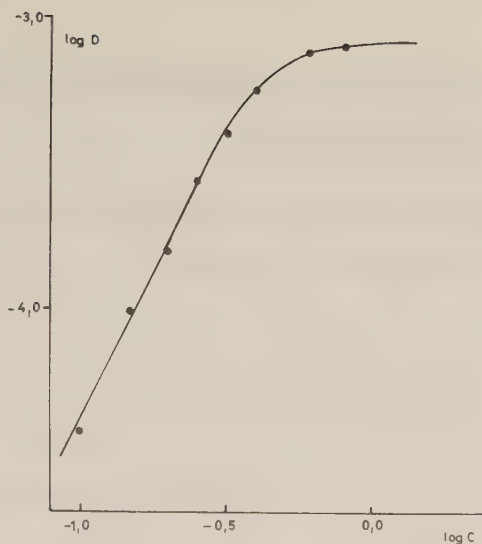


Abb. 25

Als Vergleich ist die Extraktion von Lanthan-Nitrat im System TBP/Iso-Octan nach (36) durchgeführt worden (Abb. 26)

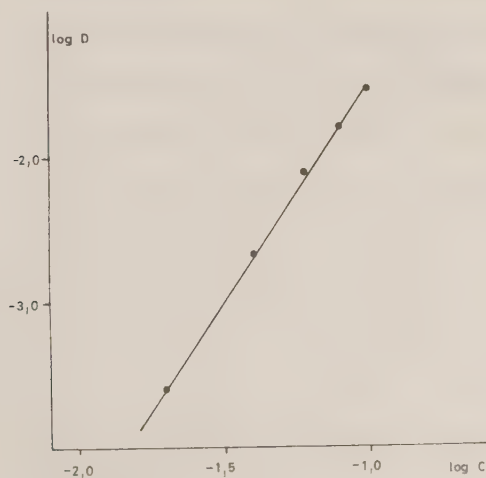
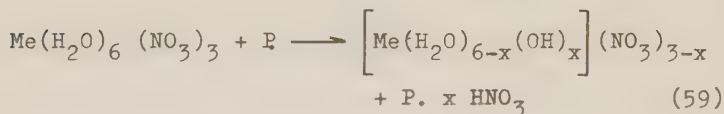


Abb. 26

7.5. Qualitatives Verhalten der Seltenen Erd-Nitrate gegenüber Paraldehyd

In weiteren qualitativen Untersuchungen ist festgestellt worden, daß kristallwasserhaltige Lanthaniden-salze wie Chloride und Nitrate - nicht die Sulfide - beim Erwärmen Paraldehyd protonisieren und selbst in ein Hydroxy-Nitrat übergehen gemäß :



P. = Paraldehyd

Die so erhaltenen Salze sind im Gegensatz zu den Ausgangsprodukten nicht hygroskopisch.

Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen sind nicht eindeutig; sie liegen jedoch doppelt so hoch wie bei reinen Seltenen Erd-Nitraten.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Verteilung der mit Tri-Butyl-Phosphat solvatisierten Lanthaniden auf vorpräparierten Papier- und Dünnschichtplatten.

1. Durch den Einsatz der tri-butyl-phosphat-haltigen Iso-Octan-Lösung in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen gelingt es nicht, die aufgetragenen Proben auf dem Trägermaterial zu transportieren. Um die Bedingungen für den punktförmigen Transport zu finden, ist der Einsatz anderer Lösungsmittel erforderlich, wobei die Trennwirkungen dieser Lösungen unbeachtet bleiben.

Hierbei zeigt sich, daß für das Laufmittel eine gewisse Polarität und ein bestimmter Säuregehalt erforderlich ist.

Aus einer Untersuchungsreihe mit mehrkomponentigen Laufmittelsystemen zeigt sich das System TBP/HNO₃/Iso-Octan als geeignet.

2. Die R_f-Werte und das Verteilungsverhalten der Lanthaniden werden papier- und dünnschichtchromatographisch unter Standardbedingungen mit verschiedenen Laufmitteln gemessen und ermittelt.

3. Der Vergleich der gemessenen Rf-Werte mit den extraktiv ermittelten Verteilungskoeffizienten (36) bestätigt die von Martin und Synge (20) vorgeschlagene Gleichung:

$$R_f = \frac{D}{1 + D} \quad (10)$$

4. Beim Übergang von der Extraktion zur Verteilungs-chromatographie muß die obige Gleichung mit einem empirischen Systemfaktor j multipliziert werden, der die unterschiedlichen Arbeitsmethoden bei dem Übergang von der Extraktion zu der Verteilungschromatographie berücksichtigt.

$$R_f = \frac{D}{1 + D} \cdot j \quad (53)$$

5. Der Transport der solvatisierten Ionen wird durch Erhöhung des Salpetersäuregehaltes im Laufmittel stark gehemmt. Dieser Einfluß wird als eine Konkurrenzreaktion zwischen Tri-Butyl-Phosphat und Salpetersäure gedeutet. So wird mit zunehmender Säurekonzentration die Aktivität des Komplexbildners herabgesetzt.
6. Abhängig von der Konzentration des aktiven Komplexbildners im Laufmittel wird eine Zunahme der Rf-Werte beobachtet.

7. Ebenso wie die Konzentration des aktiven organischen Solvens übt auch der Wassergehalt einen Einfluß auf die Rf-Werte aus.

So steigen die Rf-Werte eines wasserhaltigen Laufmittels mit Tri-Phenyl-Phosphinoxid als Komplexbildner von Lanthan zu Lutetium an, wogegen sich für das wasserfreie Laufmittel abnehmende Rf-Werte von Lanthan zu Lutetium ergeben.

8. Der Einfluß unterschiedlicher Komplexbildner läßt einen Zusammenhang zwischen der Natur des organischen Solvens und seiner Komplexbildungsfähigkeit erkennen.

Die Einteilung in schwache bzw. starke Komplexbildner, die vorwiegend aus der Donatorstärke des Solvens und der Größe der Metallionenradien resultiert, ist hierbei sinnvoll.

9. Es werden für folgende Mischungen Trennungen durchgeführt:

- a) Lanthan, Cer und Eisen
- b) Lanthan von anderen Lanthaniden
- c) Lanthan und Cer von anderen Lanthaniden
- d) Eisen, Uran und Lanthan bzw. Eisen, Thorium und Lanthan von einander
- e) Trennung von Metall/Lutetium, Metall/Ytterbium und Metall/Erbium (Me = La, Ce, Sm, Eu und Gd)

- f) Lanthan, Cer, Neodymium, Samarium, Europium
oder Gadolinium
- g) Gadolinium, Erbium, Thulium, Ytterbium und
Lutetium
- h) Lanthan, Cer, Lutetium, Ytterbium, Neodymium,
Samarium, Europium oder Gadolinium
- i) Lanthan, Cer, Lutetium, Ytterbium, Neodymium,
Erbium, Europium oder Gadolinium.

Diese Kationen sind im allgemeinen nur schwer
zu trennen.

10. Die auf den Dünnschichtplatten gebildeten und
transportierten Komplexe werden nach dem Trock-
nen isoliert und als Lanthaniden-Dibutyl-Phos-
phat - $\text{Me} \left(\text{PO}_2(\text{OR})_2 \right)_3$ - identifiziert.
11. Das Verfahren zur präparativen Darstellung des
Lanthaniden-Di-Butyl-Phosphats wird beschrieben.
Ausgangsstoffe sind gesättigte alkoholische
Lanthanidenlösungen und n-Tri-Butyl- bzw.
n-Di-Butyl-Phosphat.
12. Die chromatographischen Eigenschaften der Lan-
than-, Cer-, Europium-, Gadolinium-, Erbium- und
Ytterbium-Dibutyl-Phosphate werden untersucht und
ermittelt.
13. Die Leitfähigkeit der unter 12) genannten Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate wird bei Zimmertemperatur ermittelt.

Für die Gadoliniumverbindung wird die charakteristische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Dabei zeigt sich, daß innerhalb des Bereiches von -45°C bis $143,5^{\circ}\text{C}$ diese Verbindung typisches Halbleiterverhalten aufzeigt.

Sie verhält sich jedoch oberhalb und unterhalb dieses Temperaturbereiches wie ein Isolator.

Andere Lanthaniden-Dibutyl-Phosphate verhalten sich ähnlich.

14. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte dieser Verbindungen werden bestimmt und tabelliert.
15. Es wird mit Hilfe der logarithmischen Methode nach McKay (17) für die Extraktion einer neutralen wäßrigen Ytterbiumnitrat-Lösung mit paraldehydhaltiger Iso-Octan-Lösung gezeigt, daß Paraldehyd mit Ytterbiumnitrat wahrscheinlich einen Komplex der Koordinationszahl 2 bildet.
16. Beim Erwärmen kristallwasserhaltiger Lanthanidenverbindungen in Paraldehyd entstehen Hydroxynitrate, die bei längerem Erhitzen in Oxo-Hydrate übergehen.

9. Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| 1) E. Hecker | Verteilungsverfahren im
Laboratorium, Verlag
Chemie (1955) |
| 2) G.H. Morrison
H. Freiser | Solvent Extraction in
Analytical Chemistry,
Y. Willey-sons Inc.
New York (1957) |
| 3) H. Specker | Arch. Eisenhüttenwesen <u>25</u> ,
417 (1954) |
| 4) F. Helfferich | Ionenaustauscher
Verlag Chemie (1959) |
| 5) E. Lederer
M. Lederer | Chromatography
Elsevier Publish. Co.
Amsterdam (1955) |
| 6) E. Heftmann | Analytische Chemie <u>36</u> ,
14R (1964) |
| 7) G. Morrison | Analytische Chemie <u>36</u> ,
93R (1964) |
| 8) W. Fischer
N. Dietz
O. Jühermann | Naturwissenschaften <u>25</u> ,
348 (1937) |

- 26) M. Lederer Anal. Chim. Acta 12,
142 (1955)
- 27) M. Lederer Nature 176,
462 (1955)
- 28) M. Lederer Anal. Chim. Acta 15,
122 (1956)
- 29) Hideo Nagai Japan Analyst 21, (6)
Toshio Deguchi 788-793 (1973)
Kiyoto Nakai
- 30) Shimzu Tsuneo J. Chrom. 88, (2)
Muto Atsushi 351-355 (1974)
- 31) C. Dubuguooy J. Chrom. 70, (1)
S. Gusmini 216-219 (1972)
D. Poupard
- 32) Ishida Koyi Japan Analyst 19, (9)
1250-1254 (1970)
- 33) Hideo Nagai Japan Analyst 20, (4)
Utsunomiya Akira 457-460 (1971)
- 34) Y. Maki J. radioanal. Chem. 14,
Y. Murakami (2) 317-324 (1973)
- 35) Kh.S. Babayan Zh. analit. Khim. 28,
G.M. Varshal (5) 921-927 (1973)

- 36) E. Hohmann Dissertation, Ruhr-Uni-
H. Specker versität Bochum (1970)
- 37) F. Cramer Papierchromatographie
5. Auflage (1962)
Verlag Chemie GmbH
- 38) I.M. Hais Handbuch der Papier-
K. Macek chromatographie
Grundlage und Technik
2. Auflage (1961)
- 39) E. Stahl Analytische Chemie 234,1
(1968)
- 40) M. Lederer J. Chromatogr. 33, 285
(1968)
- 41) P. Decker Naturwissenschaften 45,
464 (1958)
- 42) W. Nernst Z. Phys. Chem. 8, 110
(1891)
- 43) H. Hartkamp Dissertation, Universität
Münster, 5 (1956)
- 44) E. Cremer Mikrochemie ver.
R. Müller Mikrochimica Acta 36/37,
553 (1951)

- 53) E.C. Bate-Smith Biochim, et Biophys. Acta
 R.G. Westall 4, 427 (1950)
- 54) E.R. Reichel Monatsh. für Chemie 86,
 69 (1951)
- 55) A.G. Long J. Chem. Soc. London
 J.R. Quayle 2197 (1951)
 R.J. Stedman
- 56) H. Gänshirt Dokumentation der Dünnschicht-Chromatogramme.
 Dünnschicht-Chromatographie, E. Stahl, Springer
 Verlag, 125 (1967)
- 57) G. Hesse Chromatographisches
 Praktikum, Frankfurt/M.,
 6. Aufl., 118, (1968)
- 58) H. Specker Z. Anorg. Allgem. Chemie
 G. Hövermann 316, 247 (1962)
- 59) H. Specker Naturwissenschaften 51,
 G. Schieme 405 (1964)
 W. Pappert
- 60) H. Specker Z. Anal. Chem. 214, 401
 R.P. Shirodker (1965)

Lebenslauf

- 16.3.44 Als Kind der Eheleute Ahmad und Seiede Ghodar Rafizadeh, geb. Miri-Lavassani in Teheran geboren
- von 1949 Besuch der Schule Djami in
bis 1955 Ali-Schahavas/Schahriar
- von 1956 Besuch des Nasser-Khosro-Gymnasiums
bis 1959 in Teheran
- von 1959 Besuch des Marvie-Gymnasiums in
bis 1962 Teheran
- 1962 Abitur-Abschlußzeugnis der
Naturwissenschaften
- von 1962 Landwirtschaftliche Beschäftigung
bis 1964
- 1964 Reise in die Bundesrepublik
Deutschland
- 1965 Abschluß des Studienkollegs
- 1966/67 Beginn des Chemie-Studiums an der
TH Aachen
- 1969 Diplom-Vorprüfung
- 1972 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

1972/73

Diplomarbeit am Lehrstuhl für
Reaktorentechnik der TH Aachen

ab August

1973

Anfertigung der vorliegenden Arbeit
unter Anleitung von Herrn Professor
Dr. Hermann Specker am Lehrstuhl
für Anorganische Chemie I an der
Ruhr-Universität Bochum.

